



RHEOPHYSIQUE DES FLUIDES COMPLEXES : ÉCOULEMENT ET BLOCAGE DE SUSPENSIONS

Abdoulaye Fall

► To cite this version:

Abdoulaye Fall. RHEOPHYSIQUE DES FLUIDES COMPLEXES : ÉCOULEMENT ET BLOCAGE DE SUSPENSIONS. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2008. Français. NNT : . tel-00322449v2

HAL Id: tel-00322449

<https://theses.hal.science/tel-00322449v2>

Submitted on 24 Oct 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Département de Physique
de l'Ecole Normale Supérieure

LABORATOIRE DE PHYSIQUE STATISTIQUE



THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 7

Spécialité
PHYSIQUE MACROSCOPIQUE

Présentée par
Abdoulaye FALL

Pour l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 7

Sujet de la thèse

**Rhéophysique des fluides complexes :
Ecoulement et Blocage de suspensions
concentrées**

Soutenue le 25 Juin 2008 devant le jury composé de :

Yves	COUDER	Membre
Olivier	POULIQUEN	Rapporteur
Hamid	KELLAY	Rapporteur
Michel	CLOITRE	Membre
Bernard	POULIGNY	Membre
Guillaume	OVARLEZ	Co – directeur de Thèse
Daniel	BONN	Directeur de Thèse

À mes parents !

Contents

Introduction générale	09
I Généralités sur la rhéologie des fluides complexes	
1 Généralités : La Rhéologie, la science de l'écoulement	15
1.1 Les fluides complexes ?	16
1.1.1 Quelques exemples de fluides complexes	16
1.1.2. Un couplage écoulement – microstructure	19
1.2 La viscosité des fluides : Approche macroscopique	20
1.2.1 Tenseur des contraintes	20
1.2.2 Loi constitutive	21
1.3 Quelques éléments de rhéologie	21
1.3.1 Mouvement laminaire de cisaillement	22
1.3.1.1 Contrainte et taux de cisaillement	22
1.3.1.2 Déformation de cisaillement	23
1.3.1.3 Les contraintes normales	24
1.3.2 Quelques comportements non newtoniens	25
1.3.2.1 Notion de seuil d'écoulement et de bandes de cisaillement	26
1.3.2.2 Vieillissement et Rajeunissement dans les fluides complexes	28
1.3.2.3 La rhéofluidification et le rhéoépaississement	29
1.3.3 Théories microscopiques et modèles phénoménologiques	32
1.3.3.1 Interactions entre particules dans les suspensions concentrées	33
1.3.3.2 Suspensions sous cisaillement	36
1.3.3.3 Modèles pour les suspensions sous cisaillement	38
1.3.3.3.1 Modèle des pièges et le modèle SGR	38
1.3.3.3.2 Théorie MCT « Mode Coupling Theory »	41
II Matériaux et techniques expérimentales utilisées	
2. Présentations des systèmes étudiés	51
2.1 La fécule de maïs : un pouvoir épaississant très particulier	52
2.1.1 Les différents types d'amidon	52
2.1.2 Propriétés physiques des amidons	55
2.1.3 Choix et préparations des échantillons	57
2.2 Suspensions de Laponite dans une solution de PEO	58
2.2.1 Etat chimique et structure microscopique de la Laponite	58
2.2.2 Etat physique d'une suspension de Laponite	59

2.2.2.1	Phénomène de vieillissement	59
2.2.2.2	Suspension de Laponite : Verre ou gel ?	59
2.2.3	Dispersion de particules de Laponite dans une solution de PEO	59
3	Techniques expérimentales	64
3.1	Rhéométrie classique ou macroscopique	65
3.1.1	Ecoulement de Couette entre deux cylindres coaxiaux	65
3.1.2	Géométrie à disques parallèles ou plan – plan	66
3.1.3	Géométrie cône – plan	67
3.1.4	Rhéométrie : précautions expérimentales	68
3.2	Rhéométrie locale par IRM (Imageur à Résonance Magnétique)	70
3.2.1	Généralités et Intérêts	70
3.2.2	Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	71
3.2.3	La relaxation de l'aimantation nucléaire	73
3.2.4	Vélocimétrie par IRM	75
3.2.4.1	Gradients et plan de Fourier ou espace des k	75
3.2.4.2	Exemples de séquences : spin écho et écho de gradient	76
3.2.5	Dispositif expérimental	77
3.2.6	Séquences de mesures de vitesse	78
III	Résultats	
4	Rhéoépaississement d'une suspension de fécule de maïs	82
4.1	Introduction	83
4.1.1	Revue bibliographique sur le rhéoépaississant	83
4.1.2	Rhéologie d'une suspension de fécule de maïs	83
4.2	Aspect local de l'écoulement : Apport de l'IRM	87
4.2.1	Présentation et analyse des résultats expérimentaux	87
4.2.1.1	Profils de vitesse	87
4.2.1.2	Homogénéité de l'écoulement : Profils de concentration	89
4.2.1.3	Loi constitutive	90
4.2.2	Bilan et conclusion sur les mesures locales	95
4.3	Rhéométrie macroscopique	95
4.3.1	Mesures de Dilatance	95
4.3.1.1	Mécanisme de la dilatance de Reynolds	96
4.3.1.2	Protocole expérimental et analyse des résultats	96
4.3.2	Influence de la taille de l'entrefer	98
4.3.3	Transition d'encombrement : Paramètres pertinents	102
4.3.3.1	Effet de la concentration	102
4.3.3.2	Mesures dynamiques	105
4.3.3.3	Nature de la transition	108
4.4	Conclusion	110

5	Suspension modèle : mise en place du seuil	116
5.1	Revue bibliographique sur les suspensions granulaires	117
5.2	Systèmes étudiés et techniques expérimentales	118
5.2.1	Les pâtes granulaires	118
5.2.2	Techniques expérimentales	119
5.3	Caractérisation du seuil d'écoulement	119
5.3.1	Effet de taille des particules	119
5.3.1.1	Etude par rhéométrie classique	119
5.3.1.2	Etude par rhéométrie locale par IRM	120
5.3.2	Rôle du contraste de densité	123
5.3.2.1	Bifurcation de viscosité	124
5.3.2.2	Validation par IRM	128
5.3.2.2.1	Profils de vitesse : localisation de l'écoulement	128
5.3.2.2.2	Profils de Concentration	129
5.3.3	Courbes d'écoulement : Lois locales	132
5.4	Conclusion	134
6	Suspension modèle : étude du rhéoépaississement	136
6.1	Caractérisation rhéologique : Comportement général	137
6.1.1	La viscosité	137
6.1.2	Effet du confinement	138
6.1.3	Les contraintes normales	139
6.1.4	Effet de la concentration	139
6.1.5	Effet de la polydispersité	141
6.2	Mesures locales : Rhéométrie par IRM	142
6.2.1	Systèmes étudiés et Protocoles expérimentaux	142
6.2.2	Profils de vitesse	142
6.2.3	Profils de concentration	146
6.2.4	Lois de comportement locales	147
6.2.5	Rapport Migration – Rhéoépaississement	149
6.3	Conclusion	150
7	Suspensions floculées par pontage réversible	155
7.1	Les polymères rhéoépaississants	156
7.2	Caractérisation rhéologique des solutions de PEO	157
7.2.1	La viscosité en fonction du cisaillement	157
7.2.2	Mise en évidence de la concentration C^*	157
7.2.3	Les contraintes normales	159
7.3	Etude rhéologique d'une dispersion de Laponite	163
7.3.1	Comportement Newtonien	163
7.3.2	Comportement non linéaire : le vieillissement	164
7.4	Dispersion de Laponite dans une solution de PEO	165
7.4.1	Description qualitative	166

7.4.2	Etude rhéologique de la transition	168
7.4.2.1	Influence de la concentration de PEO	169
7.4.2.2	Les contraintes normales	171
7.4.2.3	Influence de la concentration de Laponite	173
7.4.2.4	Paramètre pertinent	174
7.4.3	Discussion : Transition liquide – solide – liquide	175
	 Conclusion générale	 178
	 Résumé	 186
	Abstract	186
	Remerciements	187

Introduction

La nécessité de mieux comprendre les mécanismes qui régissent les écoulements de particules est d'autant plus grande qu'on rencontre les milieux dispersés dans de nombreuses applications industrielles et géophysiques. Ainsi, divers problèmes liés à l'extraction, au transport, au stockage et au traitement de la matière en grains (mélange, compaction...) sont toujours traités de façon semi – empirique. En effet, alors que les fluides classiques sont bien modélisés par des équations de type Navier – Stokes, aucune description complète n'est à ce jour disponible pour modéliser correctement le comportement de milieux formés d'un mélange fluide – particules. La difficulté réside dans le passage du comportement collectif d'une multitude de grains à un modèle macroscopique exploitable dans des codes de calculs industriels par exemple. De plus, la plupart des produits de la consommation courante (peintures, cosmétiques, béton...) sont formés de constituants interagissant au niveau moléculaire. Ces interactions peuvent être à l'origine de la formation de structures particulières présentant des propriétés fonctionnelles différentes de celles des constituants pris séparément. En conséquence, du fait des couplages trans-échelles entre la physico-chimie des constituants, les microstructures qu'ils forment et les écoulements macroscopiques, la Rhéologie est un outil central dans le contexte de la compréhension des mécanismes d'écoulement de ces systèmes complexes

Au cours des recherches sur le sujet, plusieurs comportements particuliers aux suspensions concentrées ont été mis en évidence par diverses expériences. Malgré plusieurs tentatives, ces phénomènes ne sont toujours pas expliqués de façon satisfaisante. La clé vers la compréhension de ces phénomènes passe par la compréhension du comportement des particules. Les particules se déplacent et s'influencent les unes les autres dans une suspension, ce qui en fait un milieu complexe et difficile à caractériser. Le comportement des particules serait donc le facteur principal qui permettrait d'expliquer l'ensemble des phénomènes rhéologiques se produisant dans les suspensions et de les relier entre eux.

Pratiquement toutes ces suspensions présentent un comportement rhéofluidifiant : leur viscosité apparente diminue avec le taux de cisaillement. C'est un phénomène très général qui reflète de la tendance des particules à s'organiser pour faciliter l'écoulement. Si le comportement rhéofluidifiant est très répandu, le caractère rhéoépaississant (i.e. l'augmentation de la viscosité avec le taux de cisaillement) est plus rare ; il est observé par exemple avec certaines pâtes de ciment, notamment à des gradients de vitesse très élevés qui ne sont qu'exceptionnellement atteints au cours d'un mélange. Plus généralement, le rhéoépaississement se rencontre dans des suspensions concentrées de particules avec des tailles inférieures à 100 μm . [Barnes (1989)] résume les travaux présentés dans plus d'une centaine de publications. Selon ces travaux, les suspensions concentrées de particules solides présentent toujours un comportement rhéoépaississant réversible qui dépend de la concentration volumique, des propriétés de la matrice, de la taille et de la forme des particules. Par contre, le rhéoépaississement est réduit, voire éliminé, lorsque les particules présentent la moindre tendance à adhérer les unes aux autres. Ce phénomène est encore mal

compris et son origine continue toujours à faire débat. Plusieurs mécanismes ont été proposés : (i) la transition ordre – désordre induite par le cisaillement, (ii) la formation de structures particulières (les clusters hydrodynamiques) sous cisaillement, (iii) ou encore la transition vers un régime où l’inertie des grains prédomine. Ces mécanismes ne sont pas nécessairement en contradiction : le mécanisme pertinent dépend notamment de la taille de particules.

Diverses techniques ont été utilisées pour étudier la microstructure des suspensions sous cisaillement. Par exemple, [Laun et al. (1992)] ont utilisé la diffusion de neutrons pour prouver l'existence de la formation d'une structure non aléatoire dans les suspensions. Plusieurs auteurs ont aussi utilisé la résonance magnétique nucléaire (RMN) pour étudier le déplacement relatif des particules à l'intérieur des suspensions en écoulement. Entre autres, [Abbott et al. (1991), Chow et al. (1994) ; Tetlow et al. (1998) ; Ovarlez et al (2006)] utilisèrent cette technique pour étudier le phénomène de la migration des particules en géométrie Couette et plan – plan. En géométrie Couette, [Abbott et al. (1991)] observèrent le phénomène de migration de particules décrit par [Leighton et Acrivos (1987a)], avec une suspension de PMMA dans une huile newtonienne. Par contre, aucune évidence de migration n'a été détectée dans la direction axiale. La migration des particules serait un phénomène irréversible et, dans des conditions de « creeping flow », ne dépendrait que du niveau total de déformation subi par l'échantillon. De plus, le taux de migration des particules ne dépendrait pas du taux de cisaillement ni de la viscosité du fluide matrice, mais serait faiblement fonction de la dispersion de taille des particules. À notre connaissance, [Chow et al. (1994)] sont les seuls à avoir tenté d'observer le phénomène de la migration des particules en géométrie plan – plan. Ils n'ont détecté aucune évidence de migration de particules dans cette géométrie, mais ils mentionnent avoir eu des problèmes à maintenir la suspension entre les plans. De plus, le rebord de leurs échantillons (la frontière avec l'air ambiant) avait tendance à se creuser vers l'intérieur des plans.

Par ailleurs, l'analyse des propriétés rhéologiques des suspensions met en évidence, lorsque la concentration en particules solides est suffisamment élevée, l'existence d'un seuil d'écoulement. Celui-ci est lié à l'organisation des particules au sein du fluide et dépend de la compétition entre les interactions particule – particule.

Le premier objectif de ce travail est de caractériser le comportement rhéologique des suspensions concentrées par des essais expérimentaux sur des suspensions concentrées de fécule de maïs dont le caractère rhéoépaississant, bien marqué, est très connu. Cette caractérisation est réalisée dans des écoulements simples et bien définis. Le second objectif est d'établir le lien entre les phénomènes observés et la présence des particules afin d'essayer d'en comprendre les mécanismes. Pour cela, des suspensions de particules modèles ont été utilisées. L'objectif final, à la suite de toutes les observations, est d'émettre des hypothèses sur le comportement des particules permettant d'expliquer l'ensemble des phénomènes rhéologiques se produisant dans les suspensions concentrées utilisées dans le cadre de cette thèse.

Ce mémoire est ainsi divisé en sept chapitres. Le premier chapitre introduit quelques notions fondamentales et présente un résumé des principaux travaux, exécutés antérieurement à celui-ci, sur les fluides complexes et notamment sur les suspensions concentrées.

Les chapitres 2 et 3 portent sur les matériaux et la méthodologie utilisés pour réaliser la partie expérimentale du projet. On y discute, entre autres, du choix des suspensions, des différents essais rhéologiques effectués ainsi que la technique de vélocimétrie locale par IRM.

Les quatre derniers chapitres présentent les résultats des essais rhéologiques et discutent de leurs significations.

Dans le chapitre 4, nous avons abordé l'étude rhéologique du comportement de suspensions de fécule de maïs. Cette suspension, supposée adaptée en densité, présente une transition solide – liquide – solide induite par le cisaillement. Cette transition se traduit par les présences respectives d'un seuil de d'écoulement (aux faibles taux ou contraintes de cisaillement) et d'un seuil de rhéoépaississement (aux taux de cisaillement élevés). La transition de rhéoépaississement est accompagnée par des contraintes normales très importantes : cette transition est régie par le mécanisme de Dilatance de Reynolds. N'étant pas en mesure d'expliquer l'origine du seuil d'écoulement, une suspension de particules modèles dans un fluide Newtonien est ensuite utilisée.

A travers le chapitre 5, la transition solide – liquide aux faibles contraintes de cisaillement n'est observée que lorsqu'une différence de densité entre les particules et le fluide est introduite ou lorsque des particules de grandes tailles (supérieures à $80\ \mu\text{m}$) sont mises en suspension. Ainsi, par des mesures de rhéométrie classique et de rhéométrie locale par IRM, nous montrons que cette transition est introduite par ce contraste de densité non pas par sédimentation à l'échelle de l'échantillon mais par compaction locale.

Le chapitre 6 étudie quant à lui la transition liquide – solide aux forts taux de cisaillement. Contrairement aux suspensions de fécule de maïs, un phénomène de migration est observé. Ce phénomène, instantané, accompagne le rhéoépaississement. Selon le confinement, nous pouvons assister à un rhéoépaississement continu ou discontinu. Dans le cas d'une géométrie de Couette, l'aspect discontinu du rhéoépaississement n'est observé que localement : le blocage se produit dans la zone près du cylindre extérieur suite à l'appauvrissement en particules de la zone près du cylindre intérieur.

Le dernier chapitre étudie des suspensions floculées par pontage réversible. Contrairement aux suspensions de particules non – browniennes, les mélanges colloïdes – polymères présentent une transition liquide – solide – liquide induite par le cisaillement. Cette transition dépend très sensiblement du rapport colloïdes – polymères.

Partie I

Rhéologie des fluides complexes

1.

Généralités : La Rhéologie, la physique de l'écoulement

La plupart des produits de grande consommation sont aujourd'hui des produits formulés, c'est à dire des mélanges complexes de constituants tels que macromolécules, lipides, minéraux, vitamines, arômes, épaississants... , avec des applications qui se situent dans des domaines très variés tels que l'agro-alimentaire, la cosmétique, la pharmacie, la détergence,... La diversité des propriétés fonctionnelles de ces constituants, les propriétés physico-chimiques des mélanges et les procédés industriels mis en oeuvre pour leur préparation permettent de préparer une gamme de produits formulés dont les propriétés d'usage répondent à la demande des consommateurs. En plus, la plupart de ces produits sont formés de constituants qui interagissent au niveau moléculaire ; interactions pouvant produire la formation de structures particulières dont leur mécanisme dynamique d'agrégation ou de séparation représente des enjeux considérables quant à la compréhension de leur comportement sous écoulement. En conséquence, du fait de ces couplages trans-échelles entre la physico-chimie des constituants, les microstructures qu'ils forment et les écoulements macroscopiques, la rhéologie est un outil central dans le contexte de l'élaboration de ces produits complexes.

Ce chapitre est consacré à une étude descriptive assez générale des fluides complexes ainsi que leurs principales lois de comportement. Dans un premier temps, nous avons essayé de définir un fluide complexe avant d'établir un classement suivant leur état thermodynamique. Ensuite, après avoir explicité à partir de quelques exemples la notion de couplage écoulement – microstructure, des éléments de base de la rhéologie ont été détaillés avant de finir sur les principales lois d'écoulement et les modèles phénoménologiques qui permettent de les décrire.

1.1 Fluides complexes ?

Un fluide peut être dit complexe lorsqu'il possède une structure interne de taille caractéristique comprise entre l'échelle moléculaire et celle de l'échantillon. Ces tailles mésoscopiques confèrent aux fluides une microstructure qui va leur donner des propriétés très particulières et parfois très surprenantes. Ces propriétés sont intermédiaires entre celles d'un fluide simple et du solide purement élastique. Du fait de leurs propriétés particulières, ces produits interviennent dans la vie quotidienne, mais également comme produits finis ou intermédiaires dans la plupart des industries de procédés. Citer tous les secteurs industriels dans lesquels des fluides complexes sont mis en oeuvre est un défi ; cependant, des industries lourdes aux industries les plus fines, les domaines les plus particulièrement concernés sont : les boues de forage dans l'exploitation de gisements pétroliers, les ciments et mortiers, le traitement de minerais en métallurgie extractive, les polymères fondus, les pâtes à papier, les mastics, peintures et vernis, les industries alimentaires (ketchup, mayonnaise....), cosmétiques et pharmaceutiques.

1.1.1 Quelques exemples de fluides complexes Systèmes moléculaires ou macromoléculaires complexes

Ce sont des systèmes moléculaires de taille mésoscopique qui sont construits à partir de véritables liaisons chimiques (polymères) ou à travers des interactions moléculaires fortes (micelles, cristaux liquides).

Prenons l'exemple des cristaux liquides qui sont des molécules anisotropes. Ils sont assimilables souvent, du point de vue stérique et/ou électrique, à des bâtonnets, ou ellipsoïdes de révolution allongés. Ils associent l'anisotropie des cristaux et la fluidité des liquides et constituent donc des états intermédiaires de la matière entre les phases liquide et solide, d'où la dénomination d'états mésomorphes ou de mésophases. Un ordre purement orientationnel définit la phase nématique. En plus de cet ordre, la grande classe des smectiques présente un ordre de position. On conçoit que les interactions stériques et dipolaires tendent à générer un ordre d'orientation et éventuellement de position, tandis que l'agitation thermique tend à moyenniser orientations et positions de façon homogène et isotrope. A haute température, le système est isotrope. Lorsque la température diminue, des phases ordonnées apparaissent. Il faut cependant bien distinguer l'anisotropie à l'échelle moléculaire et le comportement macroscopique. En effet, Un cristal liquide thermotrope est composé de molécules, dont le caractère mésogène peut induire une organisation à grande échelle. En baissant la température, un tel système peut transiter d'une phase isotrope i.e. sans ordre à grande distance, vers une phase nématique, pour laquelle les axes caractéristiques de ces molécules mésogènes sont alignés dans une direction particulière. L'existence de cette direction privilégiée induit l'apparition d'un deuxième indice de réfraction optique, le milieu est dit biréfringent. En plus, sous l'action d'un cisaillement, certaines molécules acquièrent de nouvelles propriétés dynamiques. Ainsi, en partant d'une phase isotrope thermodynamiquement stable, le cisaillement peut parfois induire l'apparition d'une phase nématique. Cette transition isotrope-nématique a été souvent observée sur les solutions de micelles géantes [Cates et al (1990) ; Lerouge et al (2000) ; Berret et al (1994)]. Récemment, [Pujolle et al (2001)] ont pu observer et montrer la généralité de ce phénomène pour les polymères mésomorphes en peigne (Fig.1). Il s'agit de cristaux liquides qui transitent spontanément à une température T_{NI} entre une phase isotrope ($T > T_{NI}$) et une phase nématique ($T < T_{NI}$). Ces auteurs montrent qu'il est possible d'induire pour $T > T_{NI}$, à partir d'un taux de cisaillement critique, l'apparition d'une phase de type nématique au sein de la phase isotrope.

L'étude de l'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement révèle l'existence d'un plateau de contrainte (Fig.2).

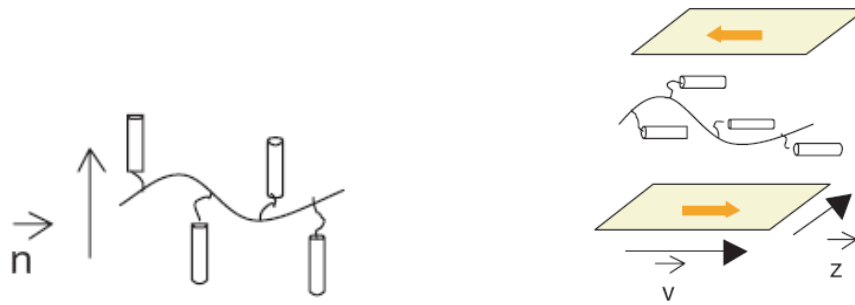


Fig. 1 : Conformation d'un polymère cristal liquide : (a) en l'absence de cisaillement, les mésogènes (direction \mathbf{n}) sont perpendiculaires à la chaîne à $T < T_{NI}$ (phase nématique à l'équilibre). (b) Lors de l'apparition de la phase nématique induite par cisaillement à $T > T_{NI}$, la chaîne et les mésogènes deviennent parallèles à l'axe des vitesses \mathbf{v} (inversion de conformation) [Pijolle et al (2001)].

Ceci traduit l'existence d'un intervalle de valeurs $\dot{\gamma}_{C1} < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{C2}$ pour lequel la phase nématique induite coexiste avec la phase isotrope dans des proportions relatives déterminées par le taux de cisaillement. Pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{C2}$, la totalité de l'échantillon est nématique. En suivant l'évolution de la largeur du plateau de contrainte en fonction de la température, ces auteurs en ont déduit un diagramme de phase (ayant pour variables la température et le taux de cisaillement).

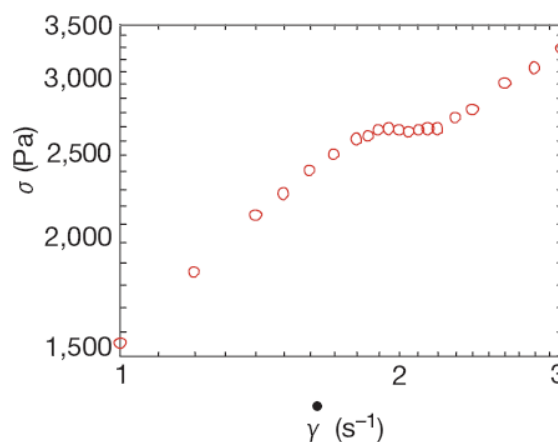


Fig. 2 : Réponse d'un fondu de polymère cristal liquide sous cisaillement : Evolution de la contrainte à taux de cisaillement imposé à 5°C au dessus de la température de transition $T_{NI}=110^\circ\text{C}$. Le plateau de contrainte correspond à la coexistence des phases isotrope et nématique induit [Pijolle et al (2001)]

Suspensions ou systèmes vitreux

Ce sont des systèmes appelés matériaux mous vitreux « *Soft Glassy Materials* ». Dans cette classe de matériaux, on retrouve les suspensions concentrées de particules browniennes ou non, les émulsions concentrées, les mousses,... Ils sont constitués d'une phase dispersée dans une autre. Ce sont des systèmes amorphes qui peuvent être caractérisés par une évolution très lente de leurs propriétés physiques : ils ne sont jamais à l'équilibre thermodynamique.

Parmi ces fluides complexes, les émulsions occupent une place très importante. Une émulsion est un cas particulier de colloïde. La phase discontinue « liquide » est dispersée dans la phase continue qui est également un liquide. Les émulsions sont souvent composées d'une phase aqueuse, semblable à l'eau, et d'une phase huileuse. Pour rendre une émulsion stable dans le temps, il est nécessaire de réduire la taille des particules de la phase discontinue (loi de Stokes). Plus la taille recherchée sera petite, plus il faudra d'énergie pour l'obtenir. Il existe plusieurs appareils capables de réaliser de telles émulsions. Les domaines où l'on rencontre des émulsions sont extrêmement nombreux comme par exemple lors de l'exploitation des gisements pétroliers (émulsions E/H, que l'on cherche à chasser). Mais les émulsions formulées constituent principalement des produits finis ou produits d'usage courant dans des secteurs d'application domestiques ou industriels très variés [Poré (1976) ; Johnson (1979) ; Mollet et al. (2001)].

Prenons l'exemple des suspensions concentrées. Ces dispersions très concentrées de particules, que nous qualifierons de pâtes se présentent comme des intermédiaires entre les fluides et les solides. Il est généralement admis que les pâtes sont des suspensions concentrées de particules solides dans un fluide [Coussot et Ancey (1999a)] ; cependant, le comportement pâteux peut être obtenu avec des polymères fondus ou des solutions polymériques très concentrées. Quelle que soit la composition de la pâte, son comportement est assimilé à celui d'un fluide homogène équivalent, le caractère biphasique du milieu pouvant éventuellement être pris en compte pour évaluer la viscosité dynamique du fluide équivalent. Une pâte sera définie comme une dispersion de particules, browniennes ou non, dans laquelle le volume libre moyen par particule est faible, typiquement inférieur au volume propre d'une particule [Lombois et al (2004)].

Sur le plan rhéologique, la caractéristique la plus marquante des pâtes est probablement leur aptitude à subir de grandes déformations plastiques, à contrainte quasi-constante, une fois qu'un seuil de contrainte (le seuil de plasticité) a été atteint. Un tel comportement est bien mis en évidence dans une expérience à déformation imposée croissante. Ce type d'expérience permet notamment de distinguer les pâtes des gels. Ces derniers présentent également un seuil de contrainte avant la mise en écoulement mais, contrairement aux pâtes, le dépassement de la déformation limite élastique conduit à une chute importante du niveau de contrainte. Cette différence tient à la différence des structures. Contrairement aux pâtes qui sont des empilements denses, les gels sont des réseaux creux. Leur mise en écoulement implique la rupture, sinon l'effondrement, du réseau. A l'image des liquides, au voisinage du seuil d'écoulement, les pâtes se déforment par un phénomène profondément collectif. Un déplacement local de l'ordre d'une taille de particule implique généralement des déplacements concertés d'un nombre plus ou moins grand d'autres particules. Sur le plan rhéologique, ceci entraîne un comportement qui s'apparente à celui des milieux granulaires secs avec, notamment, des efforts normaux importants liés au volume exclu (dilatance) [Van Damme et al. (2002)], des cinétiques lentes de réarrangement, sous vibration par exemple [Van Damme et al. (2002)], et une contribution frictionnelle au seuil d'écoulement et à la viscosité [Van Damme et al. (2002) ; Coussot et Ancey (1999a) ; Huang et al (2005)].

Les matériaux granulaires ne font pas partie de la matière molle, mais de nombreuses situations rencontrées dans les fluides complexes hors équilibre (émulsions concentrées, mousses, pâtes colloïdales) posent des problèmes très similaires à ceux rencontrés dans les systèmes granulaires secs. Ce sont des systèmes très hors d'équilibre dans lesquels les fluctuations ne sont pas thermodynamiques : les réorganisations spontanées sont très lentes ; on parle de vieillissement. De nombreux résultats expérimentaux ont été obtenus, mais la description théorique reste très phénoménologique. Citons un thème tel que le « *jamming* »,

qui concerne des matériaux aussi différents que les polymères vitreux, les colloïdes ou les granulaires secs.

1.1.2 Couplage écoulement - microstructure

L'écoulement de tous ces systèmes en régime laminaire, n'obéit pas en général à la loi fondamentale de Newton de définition de la viscosité. Ils se comportent comme des fluides non newtoniens, c'est à dire, que, à une température donnée, la viscosité dépend non seulement du fluide suspendant mais également des conditions d'écoulement (σ et $\dot{\gamma}$) et éventuellement de la durée d'application des contraintes. Comment coule un fluide complexe ? C'est là une question naturelle qui possède à la fois un intérêt fondamental passionnant et une importance industrielle et commerciale considérable. En effet, la façon dont s'organise un fluide complexe sous l'effet d'un écoulement conditionne, par exemple, nos sensations au toucher d'un shampoing ou encore l'état dans lequel un dentifrice sort de son tube lorsqu'on appuie dessus. Alors que l'écoulement d'un liquide simple est connu étant données sa viscosité et les contraintes appliquées (au moins aux faibles contraintes), un fluide complexe adopte en général un comportement intermédiaire entre celui d'un fluide visqueux et celui d'un solide élastique. De plus, l'écoulement d'un fluide complexe peut dépendre de l'histoire de l'échantillon et éventuellement, modifier sa structure microscopique. La compréhension des relations entre les propriétés rhéologiques de ces fluides complexes et leur organisation sous écoulement a nécessité la mise en œuvre de techniques optiques non intrusives. Ces méthodes originales consistent notamment à observer la microstructure sous écoulement de tels fluides, étape préliminaire à la modélisation de leur écoulement en situation réelle, que ce soit en régime transitoire d'écoulement ou en régime turbulent.

L'exemple des dispersions de tensioactifs, utilisées pour de très nombreuses applications et en particulier en tant que modèles de polymères à l'équilibre, illustre cette notion de couplage écoulement – microstructure qui reste un concept très général en rhéologie des fluides complexes [Cates (1987) ; Cates et al (1990) ; Oda et al (1998)]. En effet, les études de rhéologie et de diffusion de lumière et de neutrons aux petits angles montrent une analogie entre solutions semi - diluées de polymères et micelles géantes. Ces résultats ont été interprétés à partir de théories fondées sur les approches de lois d'échelle et du concept de reptation de Pierre Gilles De Gennes pour les fondus de polymères.

Dans le cas de certaines suspensions concentrées de particules, l'écoulement pseudo - élastique à fort gradient de vitesse, c'est à dire lorsque les forces hydrodynamiques sont supérieures aux forces répulsives entre les particules, résulte d'une compétition entre la formation et la destruction sous cisaillement d'agrégats anisotropes. Ce comportement est différent de celui à faible gradient de cisaillement où il y a une compétition entre une défloculation induite par le cisaillement et une floculation due aux forces attractives entre les particules en suspension. D'autre part, l'origine physique de certains comportements comme la rhéofluidification ou le rhéoépaississement a été expliquée par la présence d'une microstructure induite par l'écoulement. En effet, le cisaillement induit les changements de la microstructure qui se produisent entre bas et les taux de cisaillement modérés ayant comme conséquence le comportement rhéofluidifiant. La microstructure de la suspension évolue pendant l'écoulement afin de réduire au minimum la dissipation de l'énergie, facilitant ainsi l'écoulement de la suspension. Ce comportement rhéofluidifiant a été observé avec la dispersion de la lumière blanche [Hoffman (1972), Ackerson et Clark (1981)]. Le comportement de rhéoépaississement quant à lui est associé à un changement structural dans la suspension [Hoffman (1972 ; 1998)]. La visualisation directe en microscopie confocale à l'arrêt après un très fort cisaillement d'une suspension montre des hétérogénéités importantes de densité des particules qui n'existent pas lorsque la suspension est faiblement cisailée :

certaines régions sont denses en particules alors que d'autres en sont exemptées [Lootens (2003)]. Cette différence de densité induite par le cisaillement reste très proche du concept de *transition ordre-désordre* introduit par [Hoffman (1989)] pour expliquer la transition de rhéoépaississement.

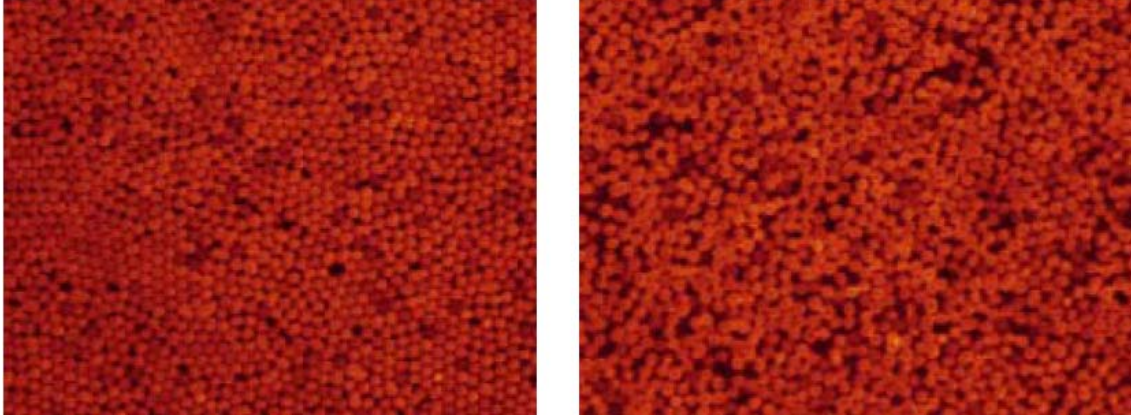


Fig. 3 : Particules de silices de 1.5 μm de diamètre. Observation confocale après : (a) un faible cisaillement ; (b) un fort cisaillement [Lootens (2003)]

1.2 La viscosité des fluides : Approche macroscopique

Un fluide parfait n'a pas de viscosité, c'est-à-dire que deux veines de fluides vont pouvoir s'écouler côte à côte à des vitesses différentes sans interagir. Pour un fluide réel, à cause de l'agitation moléculaire d'origine thermique, il y a des collisions entre molécules des deux veines et donc échange progressif de quantité de mouvement. La viscosité est le coefficient qui mesure cette diffusion de la quantité de mouvement.

1.2.1 Tenseur des contraintes

Soit dS un élément de surface dans un fluide. Lorsque le fluide est au repos, la contrainte σ est constante et reste normale à l'élément de surface considéré. Dans un fluide en mouvement, il apparaît, en plus de ces contraintes normales, des contraintes tangentes à l'élément de surface. L'analyse des forces exercées sur cet élément de surface par l'ensemble du fluide conduit à neuf coefficients σ_{ij} qui représentent les coefficients du tenseur des contraintes (Fig.4a). L'élément σ_{ij} du tenseur ($i = 1 \text{ à } 3 ; j = 1 \text{ à } 3$) représente la composante suivant i de la contrainte exercée sur une surface de normale j . Ainsi, la contrainte σ_n exercée sur une surface dS de normale \vec{n} (Fig.4b) est donnée par : $\sigma_n = [\sigma] \cdot \vec{n} = \frac{d\vec{f}}{dS}$

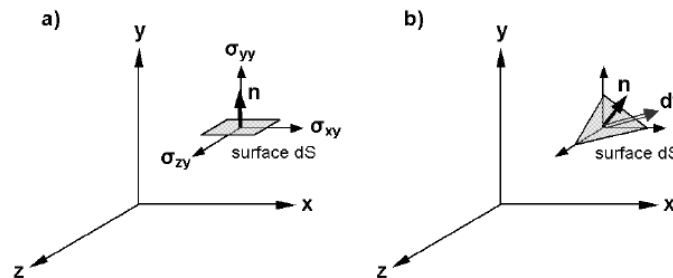


Fig. 4 : (a) Composantes σ_{ij} de la contrainte exercée sur une surface de normale orientée selon Oy. (b) : Contrainte sur une surface de normale \vec{n} d'orientation quelconque.

Ce tenseur peut se décomposer sous la forme suivante : $\sigma_{ij} = \tau_{ij} - p\delta_{ij}$ où $p\delta_{ij}$ correspond aux contraintes de pression qui sont les seules présentes en l'absence de gradient de vitesse i.e. lorsque le fluide est au repos. Ce tenseur est purement diagonal et isotrope. Le terme τ_{ij} est l'élément générique du tenseur des contraintes de viscosité : c'est la partie de σ_{ij} liée à la déformation des éléments de fluide.

1.2.2 Loi constitutive

Les équations qui gouvernent l'écoulement ou la déformation d'un matériau sont de deux types :

- Les équations de conservation (conservation de la masse et de la quantité de mouvement) qui sont les mêmes pour tous les matériaux
- Les relations constitutives qui dépendent des propriétés et de la nature du matériau.

Le matériau étant considéré comme un milieu continu, est caractérisé par une masse volumique $\rho(r, t)$ et un champ de vitesse $v(r, t)$, qui sont en général des fonctions continues de la position $r(x, y, z)$ et du temps. Dans la plupart des écoulements la condition d'incompressibilité s'écrit $\text{div } v = 0$ et la conservation de la quantité de mouvement peut s'écrire :

$$\rho \frac{Dv}{Dt} = \rho \left[\frac{\partial v}{\partial t} + (v \cdot \text{grad})v \right] = \text{div } \sigma + \rho g \quad \text{où } g \text{ la gravité} \quad (1.1)$$

Pour l'équation constitutive, on a besoin d'une relation entre la contrainte σ et l'écoulement $v(r, t)$.

Pour un fluide newtonien, comme l'eau (dans les conditions ordinaires) ou la plupart des huiles, la relation entre contrainte et taux de cisaillement est linéaire et est donnée par $\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + 2\eta e_{ij}$ c'est-à-dire que le déviateur s'écrit $\tau_{ij} = 2\eta e_{ij}$ où la constante η représente la viscosité du fluide. Elle ne dépend pas de la contrainte ou du taux de cisaillement

Pour les fluides non newtonien, comme les cristaux liquides [Pujolle et al (2002)], il y a une relation tensorielle entre σ_{ij} et e_{ij} . Pour d'autres fluides isotropes, le rapport des contraintes aux taux de cisaillement dépend de la contrainte, du taux de cisaillement et éventuellement du temps [Coussot et al (2002)]. Le but de la rhéologie est donc de déterminer la relation entre contrainte et déformation ou taux de cisaillement qui détermine toutes les propriétés du matériau.

1.3 Quelques éléments de rhéologie

Etymologiquement, la rhéologie est une discipline qui traite de l'écoulement, des déformations des matériaux sous l'action de contraintes. La rhéologie a été développée pour décrire les propriétés de matériaux au comportement mal défini et intermédiaire entre celui du solide élastique parfait et celui du fluide Newtonien. Un matériau, soumis à un ensemble de forces, est susceptible de se déformer ; les mouvements des différents points du matériau dépendent bien entendu de la répartition et de l'intensité des forces appliquées. La section qui suit vise à définir les principaux paramètres rhéologiques ainsi que les différentes typologies d'écoulement des fluides.

1.3.1 Notion de mouvement laminaire de cisaillement

Un mouvement laminaire de cisaillement est engendré pour certaines distributions de ces forces. Au cours d'un tel mouvement, on considère que le matériau présente une structure en lamelles, en couches adjacentes. La déformation du matériau s'effectue par glissement relatif des différentes couches, sans qu'il y ait transfert de matière d'une couche à l'autre. Les mouvements laminaires de cisaillement sont engendrés à l'aide de rhéomètres.

Il s'agit du mode de mesure le plus simple à mettre en oeuvre, le principe de la mesure va être présenté pour un rhéomètre rotatif cylindrique. L'échantillon étudié est emprisonné entre deux cylindres de révolution coaxiaux ; l'un des deux cylindres, de rayon R_2 , est fixe ; l'autre, de rayon R_1 et de hauteur H , est mobile et possède une vitesse de rotation uniforme de vitesse angulaire Ω_0 (Fig. 5). C'est à partir de tels mouvements que peuvent être déterminés les paramètres rhéologiques des fluides

1.3.1.1 Contrainte et taux de cisaillement

La contrainte de cisaillement (notée σ) est la grandeur dynamique fondamentale en rhéologie. Au cours d'un mouvement laminaire de cisaillement, deux couches successives au contact l'une de l'autre se déplacent relativement l'une par rapport à l'autre. Il apparaît à l'interface de ces deux couches des forces de frottement qui s'exercent tangentielllement à la surface de la couche.

Moyennant l'hypothèse de non glissement du fluide à la paroi, il s'établit alors dans le matériau un régime laminaire pour lequel les différentes couches sont animées d'une vitesse angulaire variant de 0 (cylindre fixe) à Ω_0 pour le cylindre mobile. Pour des raisons de symétrie, dans une même couche, la contrainte et le taux de cisaillement sont identiques, par contre elles varient d'une couche à l'autre et sont alors notées $\sigma(r)$ et $\dot{\gamma}(r)$.

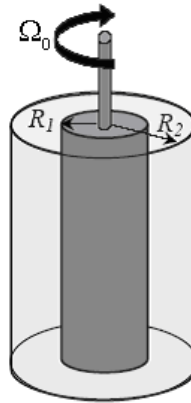


Fig. 5: Cellule de Couette cylindrique.

La détermination de ces grandeurs fait intervenir la notion de couple de rotation du moteur dont le moment par rapport à l'axe de rotation $C(r)$ est donné par $C = r\sigma(r)S$ dans laquelle S représente la surface de la couche fluide située à la distance r de l'axe. La contrainte dans l'entrefer est donc donnée par :

$$\sigma(r) = \frac{C}{2\pi H r^2} \quad (1.2)$$

Le gradient de vitesse est obtenu à partir des profils de vitesse. Il est donné en coordonnées cylindriques par la relation :

$$\dot{\gamma} = r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) \quad (1.3)$$

L'équation de Navier Stockes, dans le cas d'un fluide Newtonien, devient alors :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^3 \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) \right) = 0 \quad (1.4)$$

En tenant compte des conditions de limites et de non glissement, le profil de vitesse d'un fluide Newtonien dans une cellule de Couette est donné par :

$$v_\theta(r) = R\Omega_0 \frac{\left(\frac{R_2}{r} \right)^2 - 1}{\left(\frac{R_2}{R_1} \right)^2 - 1} \quad (1.5)$$

Et le taux de cisaillement s'écrit alors :

$$\dot{\gamma}(r) = \left(\frac{2\Omega_0 R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \right) \frac{1}{r^2} \quad (1.6)$$

Les expressions du taux de cisaillement comme de la contrainte dépendent fortement de la position du fluide dans l'entrefer. En rhéométrie, du fait de cette dépendance, les contraintes et taux de cisaillement sont mesurés au même endroit. En pratique, les rhéomètres commerciaux indiquent des valeurs moyennes de la contrainte et du taux de cisaillement locaux dans l'entrefer pour un fluide Newtonien $\sigma(r) = \eta \dot{\gamma}(r)$

$$\langle \sigma \rangle = \frac{R_1^2 + R_2^2}{4\pi H R_1^2 R_2^2} C \quad \langle \dot{\gamma} \rangle = \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \Omega_0 \quad (1.7)$$

Si le fluide n'est pas Newtonien, on peut s'attendre à une différence entre la loi de comportement réelle du matériau $\sigma = f(\dot{\gamma})$ et celle donnée par le rhéomètre $\langle \sigma \rangle = f(\langle \dot{\gamma} \rangle)$. Toutefois lorsque la cellule utilisée présente un petit entrefer c'est-à-dire lorsque $(R_2 - R_1)/R_1 \ll 1$, on peut confondre la loi macroscopique du comportement rhéologique donnée par le rhéomètre avec la plupart des comportements rhéologiques locaux non Newtoniens.

1.3.1.2 Déformation de cisaillement

Cette grandeur constitue la grandeur cinématique fondamentale en rhéologie. La définition de la déformation de cisaillement est présentée dans le cas particulier le plus simple d'un mouvement de cisaillement présentant une symétrie plane. Le matériau est cisailé entre deux plans parallèles, l'un mobile avec une vitesse \vec{v}_0 , l'autre immobile (Fig.6). Le fluide est dit cisailé lorsqu'il est entraîné par le plan mobile. Dans le cas laminaire, la déformation du

matériau s'effectue par glissement relatif des couches les unes par rapport aux autres, sans transfert de matière d'une couche à l'autre.

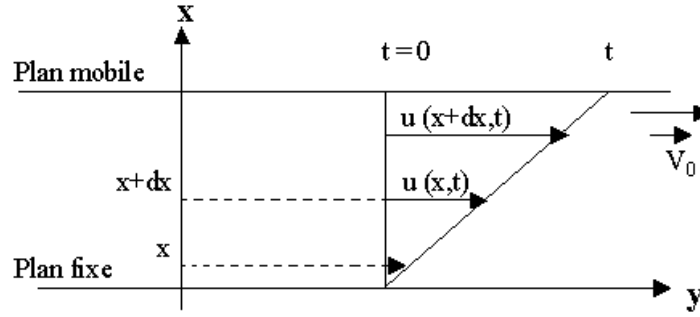


Fig. 6 : Mouvement laminaire de cisaillement plan

On considère arbitrairement que les particules de matière de deux couches adjacentes se trouvent à l'instant $t = 0$ dans une section droite. A l'instant t , les particules auront parcouru la distance $u(x, t)$ pour la particule située à l'abscisse x et $u(x + dx, t)$ pour la particule située à l'abscisse $x + dx$.

Le taux de cisaillement a la dimension de l'inverse du temps et s'exprime en s^{-1} . Il est défini par la relation :

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v_y}{\partial x} \quad (1.8)$$

où la vitesse s'écrit :

$$v_y = \frac{\partial u(x, t)}{\partial t} \quad (1.9)$$

Dans ces conditions, l'élément de volume a subi une déformation :

$$\gamma(x, t) = \int \dot{\gamma} . dt \quad (1.10)$$

Cette grandeur est sans dimension, elle ne dépend pas du déplacement $u(x, t)$ lui-même mais de la variation de ce déplacement lorsqu'on passe d'une couche à une couche infiniment voisine.

1.3.1.3 Les contraintes normales

Dans un fluide newtonien soumis à un écoulement de cisaillement simple, seule la contrainte tangentielle σ_{xy} est modifiée par l'écoulement, les contraintes normales restent isotropes. Dans certains fluides, essentiellement les solutions de polymères de très grande masse moléculaire, certaines suspensions, le cisaillement induit également une différence entre contraintes normales : $\sigma_{xx} - \sigma_{yy} = N_1(\dot{\gamma})$ et $\sigma_{yy} - \sigma_{zz} = N_2(\dot{\gamma})$

L'anisotropie des contraintes normales est un effet non linéaire : à faible taux de cisaillement, N_1 et N_2 sont des fonctions quadratiques de $\dot{\gamma}$. Pour refléter ce caractère non linéaire, deux coefficients d'anisotropie sont définis : $N_1 = -\Psi_1 \dot{\gamma}^2$ et $N_2 = -\Psi_2 \dot{\gamma}^2$

L'apparition d'anisotropie des contraintes normales est liée au fait que le cisaillement modifie la microstructure. L'exemple typique est celui d'une solution de polymères : la macromolécule en solution a l'aspect d'une « pelote » de fil contenue dans une enveloppe sphérique. Lorsqu'elle est soumise à un cisaillement suffisamment fort, cette pelote se déforme en un ellipsoïde dont le grand axe a tendance à tourner vers la direction d'écoulement. L'élasticité du polymère, d'origine essentiellement entropique, a tendance à ramener cet ellipsoïde vers une forme sphérique. La force de rappel est maximale dans la direction de l'écoulement ; elle est responsable de l'apparition d'une compression le long de l'écoulement. L'anisotropie des contraintes normales a deux manifestations spectaculaires (Fig. 7) : l'ascension du fluide le long d'un barreau tournant (Effet Weissenberg) [Bird (1987) ; Lodge (1964)] et l'expansion du jet en sortie de filière (« die swell ») [Lodge (1964) ; Guyon et al. (2001)].

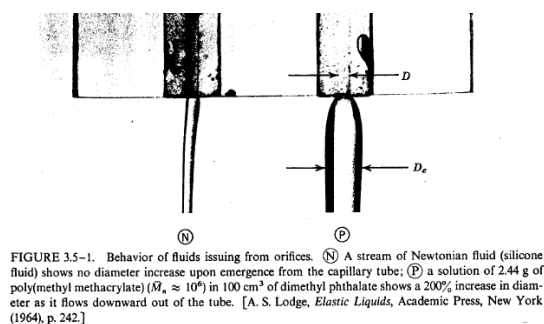


Fig. 7 (a) Gonflement à la sortie de filière. (b) Illustration de l'effet Weissenberg (<http://web.mit.edu/nnf/>).

Dans le cas de l'ascension du fluide le long d'un barreau tournant, la frontière libre supérieure du liquide est en contact avec l'air ambiant à la pression atmosphérique P constante. Pour un liquide newtonien, comme l'eau, on observe un creusement de la frontière libre du fluide au voisinage de la tige. A l'inverse, pour certains fluides non newtoniens comme une solution de Polyacrylamide dans de la glycérine, le fluide monte le long de la tige [Lodge (1964)].

1.3.2 Quelques lois de comportement non Newtonien

La mesure des propriétés rhéologiques des suspensions et des émulsions apporte une information critique sur le produit et sur la performance de la production dans de nombreuses applications industrielles, toutes ces mesures doivent être stables si l'on veut pouvoir apporter une information correcte sur les spécifications du produit ou si l'on veut produire d'une façon optimale et efficace. Mais il s'agit souvent de formulations complexes à base de solvants, ou de particules en suspension de tailles et de formes variables, ou encore d'additifs variés utilisés pour influencer la stabilité. De nombreux facteurs affectent la stabilité comme: les forces hydrodynamiques, le mouvement Brownien, les interactions inter particulaires, la fraction volumique, les forces électrostatiques, la répulsion stérique, la taille et la forme des particules, pour n'en citer que quelques-uns. Mesurer la rhéologie d'un fluide complexe donne une indication de l'état colloïdal et des interactions présentes.

1.3.2.1 Notion de seuil d'écoulement et de bandes de cisaillement

Dans certains fluides complexes, l'application d'une contrainte en dessous du seuil provoque une déformation réversible du matériau qui récupère sa forme initiale lorsque la contrainte devient nulle. Par contre, lorsqu'une contrainte supérieure au seuil est appliquée, le matériau se déforme de manière irréversible. On observe ce comportement dans les colloïdes vitreux, où un réseau d'interactions envahissant l'ensemble du système se crée et un effort fini est alors requis afin de le rompre. En outre dans les colloïdes électriquement chargés et dans les suspensions concentrées de sphères dures ou comme dans les milieux granulaires secs, un comportement de seuil peut exister. Dans ces cas, un effort fini est nécessaire pour la rupture des macrocristaux caractérisant la structure du système au repos [Mills et al. (1999)].

Les systèmes vitreux peuvent également montrer un comportement de seuil plus complexe que les fluides à seuil idéaux. C'est le comportement de bifurcation de viscosité, observé par [Coussot et al. (2002a), (2002b)] dans des systèmes aussi différents qu'une suspension de bentonite, un gel polymérique et un verre colloïdal (Laponite). Pour de faibles contraintes de cisaillement, la viscosité augmente dans le temps jusqu'à ce que le système cesse de couler ; tandis qu'au-dessus d'un effort critique, la viscosité diminue sans cesse avec le temps et l'écoulement s'accélère (comportement de thixotropie). Cet effort critique augmente avec le temps de repos préliminaire avant l'application de la contrainte, due au vieillissement spontané de l'échantillon. Un modèle théorique simple capable de prévoir ces résultats a été développé par ces mêmes auteurs. Ce modèle structurel introduit deux effets antagonistes (structuration et déstructuration). Ce comportement de bifurcation de viscosité est cependant observé sur d'autres systèmes non colloïdaux tels que les suspensions de billes de polystyrène non browniennes dans une huile de silicone [Huang et al. (2005)] et dans l'écoulement des milieux granulaires secs [Da Cruz (2004)].

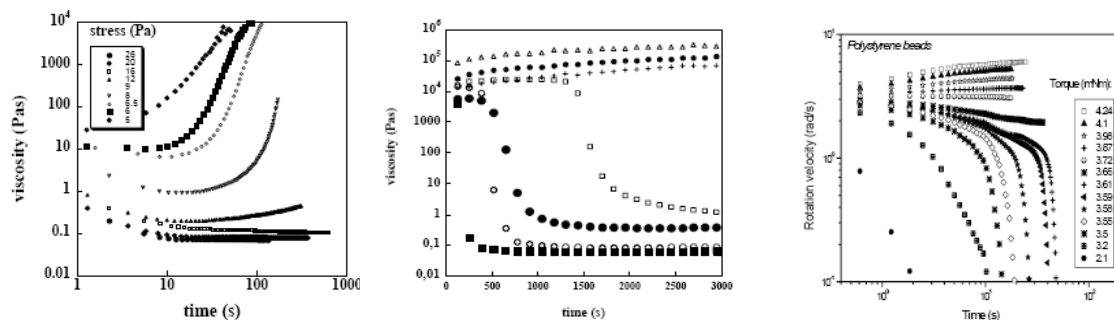


Fig. 8 : Mise en évidence de la bifurcation de viscosité sur différents types de matériaux : (a) suspensions argileuses : la bentonite (b) verre colloïdal : Laponite [Coussot et al. (2002a)] ; (c) granulaire sec : billes de polystyrène [Da Cruz (2004)]

Un autre phénomène intéressant qu'on peut observer dans les fluides complexes est les bandes de cisaillement : l'écoulement se subdivise en différentes bandes, parallèles au sens de l'écoulement, caractérisées par différents taux de cisaillement locaux.

Dans les suspensions granulaires, l'apparition de bandes de cisaillement localisées est une propriété observée dans beaucoup de configurations : cellule de Couette, test triaxiaux, en silo...Le développement des bandes de cisaillement peut s'expliquer par des inhomogénéités de contrainte [Pouliquen et al (1999)].

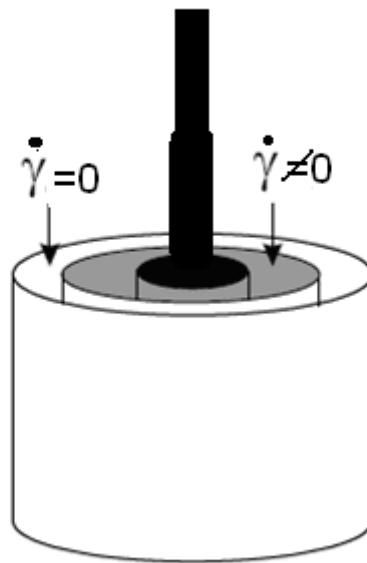


Fig. 9 : Représentation schématique de la localisation de l'écoulement dans une géométrie de Couette.

Des bandes de cisaillement ont été observées dans divers fluides complexes non colloïdaux, comme les micelles, les cristaux liquides et les systèmes lamellaires d'agent tensioactif. Dans ces systèmes, une transition de phase structurale se produit sous écoulement et une phase ordonnée coexiste avec une phase désordonnée [Roux et Diat (1993), Drappier (2004)]. Ainsi la différence entre ces bandes se situe dans la microstructure. Ces bandes de cisaillement ont été également observées dans les colloïdes vitreux, où la contrainte seuil fournit une région à valeurs multiples dans la courbe d'écoulement. Ce comportement est plus connu sous le nom de localisation de l'écoulement. Selon les modèles numériques [Varnik et al (2003)] la différence entre ces bandes est de nature dynamique. Expérimentalement, la localisation du cisaillement dans les colloïdes vitreux ou dans les suspensions de sphères dures a été étudiée avec les profils locaux de vitesse par IRM [Coussot et al (2002) ; Bonn et al (2003) ; Holmes et al (2003) ; Ovarlez (2006)] ou avec des techniques de visualisation [Pignon et al (1996), Salmon et al (2003)]. La première expérience démontrant l'existence d'un phénomène de localisation de l'écoulement a été réalisée par Pignon et al (1996) sur une suspension de Laponite dans une géométrie cône-plan. Après le seuil, au taux de cisaillement très faible, le cisaillement est localisé et un comportement de type « stick-slip » peut être observé. En conséquence, la contrainte mesurée montre des oscillations stationnaires avec une période de l'ordre de 100 secondes. Ce comportement disparaît lorsque le taux de cisaillement est augmenté et la taille de la couche cisailée augmente [Holmes et al (2003)]. Des fluctuations rapides ($T < 1$ s) entre un profil linéaire de vitesse et un profil caractérisé par la localisation du cisaillement ont été observées et interprétées comme un écoulement induit par la transition entre un état bloqué et non bloqué. [Coussot et al (2002)] ont observé également la localisation de cisaillement dans d'autres suspensions argileuses en Couette et géométrie cône-plan. Dans leurs expériences, on observe la taille de la bande non cisailée qui augmente avec le temps de repos avant l'application du cisaillement, due au vieillissement spontané du système. La taille de la bande non cisailée dépend également du taux de cisaillement imposé : elle diminue jusqu'à disparaître par la suite au-dessus d'un cisaillement critique, comme dans les expériences réalisées par [Pignon et al. (1996)] et de [Ovarlez et al (2006)].

Il est important de rappeler que, dans une géométrie de Couette, la contrainte évolue avec l'entrefer (voir § 1.3.1.1). Si la contrainte seuil (ou la contrainte critique dans le comportement de bifurcation de viscosité) se trouve dans cet intervalle de contrainte, le phénomène de localisation se produira automatiquement, avec la bande non cisailée à côté du cylindre externe. Par contre, dans une géométrie cône-plan, où le cisaillement est homogène dans l'entrefer, la localisation est seulement induite par l'instabilité dans la courbe d'écoulement.

1.3.2.2 Vieillessement et Rajeunissement dans les fluides complexes

De nombreux travaux récents ont mis en évidence l'analogie du comportement rhéologique de la phase pâteuse de systèmes complexes (suspensions et émulsions très concentrées, gels, mousses,...) et les phases vitreuses observées dans de nombreux solides amorphes, les verres de spin,... [Larson (1999), Cloitre (2000), Bonn et al. (1998)]. Ces systèmes présentent une région de leur diagramme de phase dans laquelle le temps de mise à l'équilibre thermodynamique est expérimentalement infini. Cette partie du diagramme est appelée phase vitreuse. Il s'ensuit que l'étude des propriétés physiques de tels systèmes ne peut se baser sur la thermodynamique d'équilibre. On pourrait alors penser que chacun d'eux possède ses propres lois d'évolution. Au contraire, la phénoménologie observée présente une grande universalité d'un point de vu qualitatif. La propriété fondamentale de ces systèmes est que leur comportement physique à un instant donné dépend de toute leur histoire passée. Ainsi les grandeurs physiques habituellement mesurées (fonctions réponse ou de corrélation, grandeurs thermodynamiques ...) dépendent-elles non seulement du temps écoulé depuis le début de la mesure, mais aussi de toute la séquence temporelle des états du diagramme de phase traversés par le système avant la mesure [Bouchaud et al. (1998)]. On voit donc la nécessité de définir des histoires dites de référence, les plus simples possible, qui mettent en lumière certains mécanismes propres aux systèmes vitreux.

L'histoire la plus couramment utilisée est la trempe thermique. Une chute brutale de température amène le système depuis un état d'équilibre dans un état vitreux. La température ainsi que toutes les autres grandeurs du diagramme de phase sont ensuite maintenues constantes pendant toute l'histoire du système. L'évolution de celui-ci est alors appelée vieillissement et se caractérise par une lente dérive de ses propriétés physiques avec le temps t_w passé dans la phase vitreuse. Pour ce type d'histoire, t_w représente l'âge du système. Ce qui différencie le vieillissement d'un autre phénomène transitoire est que la seule échelle de temps de relaxation est l'âge du système lui-même. Ce phénomène ne possède donc aucune échelle intrinsèque. Cependant, comme pour la température, il a été montré qu'un cisaillement fort permettait d'effacer toute l'histoire du système et de revenir à un état d'équilibre quelque soit son âge : le système est alors dit rajeuni. Par contre, l'arrêt de ce cisaillement est souvent suivi d'un vieillissement similaire à celui d'une trempe d'une phase haute température dans une phase vitreuse [Viasnoff (2003), Bonn et al (1998)]. Il est cependant nécessaire de noter que pour les phases fluide et pâte molle qui comportent une évolution vers un état d'équilibre, un tel processus est tout à fait prévisible dans le cadre d'un modèle basé sur la thixotropie, (laquelle, rappelons-le, implique la réversibilité du système), rendant discutable l'utilisation du terme rajeunissement. Cela est beaucoup moins évident pour les pâtes dures qui, n'évoluant pas vers l'équilibre, pourraient ne plus avoir la possibilité d'un retour en arrière [Quémada (2004)].

1.3.2.3 La rhéofluidification et le rhéoépaississement

Habituellement, aux bas cisaillements, les fluides présentent un comportement Newtonien qui se manifeste par un plateau de viscosité en fonction du cisaillement. Ce régime est suivi, dans la plupart des fluides complexes, d'un régime rhéofluidifiant et aux cisaillements très élevés, un régime rhéoépaississant peut être observé. Un exemple d'un tel comportement est rencontré dans des suspensions chargées à différentes concentrations [Laun et al (1984) ; Barnes (1989)].

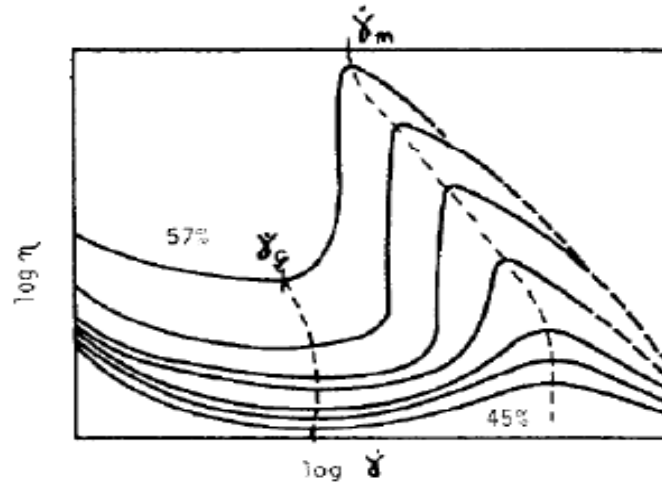


Fig. 10 : Représentation schématique de l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement d'une suspension présentant un comportement rhéoépaississant suivant la fraction volumique des particules. Ici, $\dot{\gamma}_c$ représente le taux de cisaillement critique pour lequel une augmentation de viscosité est observée et $\dot{\gamma}_m$ marque la fin de l'augmentation de viscosité [Barnes (1989)]

Pour les suspensions de sphères dures chargées, ou dans les colloïdes anisotropes, le comportement rhéofluidifiant a été expliqué par un changement de microstructure induit par l'écoulement. Ainsi, cette microstructure évolue pendant l'écoulement afin de réduire au minimum la dissipation de l'énergie, facilitant ainsi l'écoulement de la suspension. Le développement des structures préférentielles de l'écoulement pendant le cisaillement tel que des couches coulissantes ayant comme conséquence le comportement rhéofluidifiant, a été observé avec la dispersion de la lumière blanche [Hoffman (1972), Ackerson et Clark (1981), Verduin et al. (1996)], avec la dispersion de neutron aux petits angles [Chen et al. (1994b), Chow et Zukoski (1995a, 1995b), Laun et al. (1992)], et en microscopie de polarisation [Imhof et al. (1994)]. Ce comportement rhéofluidifiant est aussi prévu théoriquement par des modèles [Phung et al. (1996), Chen et Doi (1999)]. En outre de ces observations expérimentales, ce comportement de rhéofluidification est souvent interprété à partir de modèles, dits modèles structurels, basés sur l'existence de structures internes. Ainsi, ce comportement est vu comme résultant de la rupture progressive des amas de particules sous l'action du cisaillement. Contrairement aux modèles empiriques, les modèles structurels utilisent souvent des variables pertinentes rendant possibles l'interprétation physique des paramètres introduits. Parmi ces paramètres, on retrouve très souvent les variables structurelles qui caractérisent la structure et dont les cinétiques de formation ou de rupture, induites par le cisaillement, dépendent très fortement des forces entre particules. A titre d'exemple, on peut citer le modèle structurel non linéaire proposé par [Quémada (2002)].

Dans ce modèle, la dynamique des structures et des particules individuelles est décrite par une équation cinétique du type :

$$\frac{dS}{dt} = \kappa_F(1 - S) - \kappa_D S \quad (1.11)$$

où $S=1$ (les particules individuelles ne sont pas libres) à cisaillement nul, $S=0$ (toutes les particules individuelles sont libres) pour un cisaillement très fort et dont les constantes cinétiques κ_F et κ_D dépendent d'un cisaillement réduit. Ce modèle permet ainsi de modéliser à la fois les caractères non newtonien et thixotropique des fluides complexes.

Le rhéoépaississement quant à lui est un phénomène qui a suscité une attention considérable pendant les trois ou quatre dernières décennies, comme l'a souligné la revue récente de [Barnes \(1989\)](#). En dépit de ceci, ce phénomène est encore partiellement compris, bien qu'après les travaux qui démontrent que le début de la transition de rhéoépaississement est associé à un changement structurel dans la suspension [[Hoffman \(1972 ; 1998\)](#)]. La caractérisation insatisfaisante des systèmes étudiés en termes des paramètres tels que la dimension particulaire, la distribution de tailles, et les interactions entre particules, malgré quelques travaux abordés sur ce problème [[Boersma et al. \(1990\)](#) ; [Chow et Zukoski \(1995\)](#) ; [Laun et al. \(1992\)](#) ; [Marschal et Zukoski \(1990\)](#)], a largement contribué à cette manque de description claire de cette transition. Par la suite, l'étude de la transition de rhéoépaississement a été également entravée par le manque d'information concernant la microstructure de la suspension pendant le cisaillement, à une exception notable [[Hoffman \(1972\)](#)]. Plus récemment, des études, utilisant la dispersion et des techniques de dichroïsme pour obtenir une telle information ont commencé à apparaître [[Ackerson \(1990\)](#) ; [Laun et al. \(1992\)](#) ; [Chow et Zukoski \(1995\)](#) ; [D' Haene et al. \(1993\)](#)]. Le rhéoépaississement brusque dans les suspensions a été corrélé avec un changement de la microstructure. Parfois connu en tant que rhéoépaississement discontinu, ce phénomène est caractérisé par une augmentation brusque de la viscosité en fonction du cisaillement, qui peut être deux ou de plusieurs ordres de grandeur. Plusieurs auteurs [[Barnes \(1989\)](#) ; [Boersma et al. \(1991\)](#) ; [Hoffman \(1972\)](#)] rapportent que les suspensions montreront encore un autre plateau plus élevé de viscosité aux taux de cisaillement plus élevés. Aux fractions de volume inférieures, les mêmes particules peuvent montrer un rhéoépaississement progressif qui peut indiquer une forme différente de transition microstructurale. Premier dans le domaine [[Reynolds \(1885\)](#)] à observer que les particules essaient d'occuper un volume plus grand que peut être adapté par le solvant, i.e., ils se dilatent. Par conséquent, l'utilisation de la dilatance peut permettre de décrire le phénomène de rhéoépaississement. Ceci peut être observé dans beaucoup de systèmes (sable, suspensions d'amidon) comme perte de lustre sur la surface de la suspension, car les particules dépassent de l'interface.

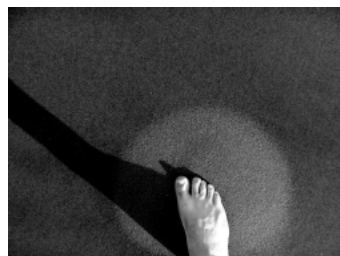


Fig. 11 : Dilatance de Reynolds : sur la plage, sous l'action du poids du marcheur, le sable se déforme en augmentant son volume et l'eau qui affleurait vient remplir les vides, le sable s'assèche momentanément en surface.

La recherche actuelle s'oriente sur l'aspect de la microstructure lors de la transition de rhéoépaississement. En effet, beaucoup d'auteurs pensent que cette transition dépend des changements microstructuraux induits par cisaillement de la suspension, bien que deux mécanismes différents aient été proposés : la transition ordre-désordre et les « clusters » hydrodynamiques.

Le cisaillement induit les changements de microstructure qui se produisent entre bas et les taux de cisaillement modérés ayant comme conséquence le comportement rhéofluidifiant. Cependant, ces structures préférentielles de l'écoulement ne restent pas stables longtemps avec le cisaillement. En effet, aux taux de cisaillement suffisamment élevés ces structures se détériorent parce qu'une partie des particules est éliminée des couches à cause des instabilités hydrodynamiques [Hoffman (1972, 1974)] et des particules des couches adjacentes interagissent plus fortement les unes sur les autres : c'est la transition ordre-désordre. Il a été donc proposé que cette transition ordre-désordre soit un critère suffisant pour induire le rhéoépaississement [Dratler et al. (1997), Hoffman (1998)]. Dans ce scénario l'écoulement devient moins efficace et la viscosité commence à augmenter.

Cependant, dans certains cas, le rhéoépaississement a été observé sans cette transition ordre-désordre [Bender et Wagner (1996), Laun et al. (1992)]. Beaucoup de chercheurs pensent que le rhéoépaississement dans les suspensions concentrées se produit en raison d'un « groupement » de particules « cluster hydrodynamique » [Van Egmond (1998), Bender et Wagner (1996), Watanabe et al. (1998)]. Selon cette théorie, les taux de cisaillement très élevés produisent des forces hydrodynamiques qui poussent les particules dans des faisceaux ou chaînes de forces (bien que pas nécessairement en contact). Ces faisceaux produisent les structures défavorables à l'écoulement et augmentent la viscosité jusqu'au blocage de l'écoulement [Bender et Wagner (1996), D' Haene et al. (1993)]. Cela indique que la contribution hydrodynamique de la contrainte est beaucoup plus grande que sa contribution élastique dans le régime rhéoépaississant [Marenzano et Wagner (2001, 2002)]. En outre les modèles de simulations numériques [Bossis et Brady (1989), Phung et al. (1996), Parsi (1987)] démontrent que les forces hydrodynamiques de lubrification sont instrumentales dans la formation des faisceaux qui sont à l'origine du rhéoépaississement. La taille moyenne des faisceaux augmente avec le taux de cisaillement, augmentant ainsi graduellement la viscosité mais pas le volume de la suspension. Aux taux de cisaillement assez élevés, un faisceau de particules se forme et le système se « bloque » menant au rhéoépaississement brusque [Chow et Zukoski (1995a, 1995b)]. Les simulations de Phung et al. (1996) se dirigent également à une conclusion semblable. Il est clair que c'est à l'échelle de ce réseau de contact que se jouent les mécanismes de blocage. Sous certaines sollicitations, les particules vont former des chaînes de forces le long des directions de compression [Farr et al. (1997)]. Ce réseau de chaînes de forces peut alors supporter la contrainte de cisaillement indéfiniment. Ce squelette solide reste cependant extrêmement sensible aux perturbations, et des réarrangements sont susceptibles de se produire sous l'effet de petits incréments de contraintes. Ce constat a donné lieu à la définition de matériaux « fragiles » [Cates (1998)]. Brady et Bossis (1988) postulent qu'une formation de « clusters hydrodynamiques » a lieu à un taux de cisaillement donné. Ces structures passagères se décomposent seulement lentement en raison des fortes forces de lubrification entre les particules dans le faisceau. Des simulations numériques de [Brady et Morris (1997)] et des résultats expérimentaux de [Parsi (1987)] dans des dispersions simples montrent que lorsque Pe est grand c'est-à-dire lorsque les forces browniennes sont négligeables vis-à-vis des forces de cisaillement, la fonction de distribution de paire des particules devient asymétrique : il y a alors excès de particules le long de l'axe de compression. Les simulations numériques de [Brady et Bossis (1985)] montrent qu'au-delà d'une certaine fraction volumique solide, les interactions à plusieurs corps jouent un rôle

important, et la diminution de la distance entre particules entraîne la formation d'agrégats allongés le long de l'axe de compression. Les fluctuations de concentration entraînent une augmentation de viscosité [Hoffman (1972)] et éventuellement le blocage de la suspension [Lombois (2004)]. Les calculs théoriques de Merlrose et Ball (1995) et les résultats expérimentaux de Maranzano et Wagner (2001) et de Bender (1996) montrent que le rhéoépaississement d'une suspension est gouverné par la contrainte. Maranzano et Wagner dressent un bilan sur les causes physiques de cette transition. Le rapport entre la force répulsive prépondérante, responsable de la stabilité de la suspension, et la force hydrodynamique, induite par le cisaillement, permet de définir une contrainte critique réduite d'encombrement qui reste liée à la taille des particules. Les résultats de Maranzano montrent que ce n'est pas ce rapport qui contrôle cette transition. Parallèlement, ces auteurs considèrent que la distance critique entre les particules lors du blocage ne dépend pas de la fraction volumique solide. Ils considèrent qu'il existe une distance critique au dessous de laquelle le rhéoépaississement a lieu.

Bertrand et al (2002) réalisent des mesures de différences de conductivité sous cisaillement d'une suspension de BiOCl dans le sens de la vorticité, de la vitesse et du gradient de vitesse. Ils montrent que ces suspensions sont isotropes au repos mais ils observent que les conductivités dans la direction de la vorticité et de la vitesse sont plus grandes que celles dans le sens du gradient. Comme les mesures de conductivité permettent de suivre la connectivité de la phase aqueuse continue dans une des trois directions, les mesures de Bertrand montrent que les structures formées lors du rhéoépaississement s'alignent dans la direction de l'écoulement.

Lootens et al (2005) étudient la dilatace sur des suspensions concentrées de billes de silice. Ils réalisent des expériences décrivant les évolutions de la contrainte normale. Ils observent qu'au delà d'un taux critique de cisaillement les évolutions de la force normale dépendent de la fraction volumique solide. Ils montrent également que la présence de fluctuation en phase des contraintes normale et tangentielle indique que la transition d'encombrement, induite lors d'un cisaillement, s'accompagne de la formation d'objets anisotropes.

En somme, s'il semble clair que le rhéoépaississement implique toujours la formation de structures particulières, les conditions d'apparitions de ces amas de particules peuvent différer grandement suivant le type de suspensions ; ceci en fonction de la nature des potentiels d'interactions entre particules [Larson (1999)]

1.3.3 Théories microscopiques et modèles phénoménologiques

Les fluides complexes ont une susceptibilité très grande vis-à-vis de contraintes extérieures et leurs propriétés sous écoulement fort sont souvent spectaculaires et peu prévisibles. La recherche dans ce domaine ne doit pas se contenter de mesures rhéologiques macroscopiques, mais doit coupler ces mesures à une description plus moléculaire des phénomènes observés ; on parle parfois de rhéophysique. Des résultats importants ont été obtenus, par exemple sur la texture de polymères cristaux liquides sous écoulement, sur les instabilités d'écoulement des systèmes rhéoépaississants et rhéofluidifiants, sur la rhéologie de polymères associatifs, sur la formation de structures en oignons à partir de phases lamellaires. La description théorique et la compréhension à l'échelle mésoscopique de tous ces effets restent difficiles mais ont été largement étudiée dans la littérature.

1.3.3.1 Les interactions dans une suspension concentrée

Le mouvement brownien des particules

Une particule en suspension dans un fluide est soumise au bombardement incessant des molécules agitées constituant ce fluide. Il n'est pas possible de voir au microscope le mouvement d'une particule ayant subi un choc avec une seule molécule. Par contre la contribution d'un grand nombre de molécules peut-être assez efficace pour que le mouvement de la particule soit observable. Bien évidemment la taille de la particule est importante :

- La particule est de la taille des particules du fluide : nous sommes dans le cas d'une solution ordinaire : le mouvement des particules n'est pas observable.
- Si la particule est très grosse, les vitesses des molécules venant bombarder la particule sont isotropes et la loi des grands nombres entraîne que l'impulsion sur la particule résultant des chocs des molécules est nulle (observation au microscope optique d'hématies ou de leucocytes ou de grain de pollen).
- Entre ces deux cas, plus la particule est petite, moins elle subit de chocs et plus elle est sensible aux écarts par rapport à la loi des grands nombres : les chocs cessent de se compenser exactement et produisent des déplacements désordonnés dont la direction change sans arrêt : c'est le mouvement brownien. Ces particules ne sont pas directement observables au microscope. Une manière de les observer est d'utiliser la lumière diffusée : les particules sont suffisamment grandes pour que l'intensité de lumière diffusée à 90° soit assez forte pour être observée : les particules apparaissent comme des points lumineux sans forme apparente bien déterminée, mais cela est suffisant pour observer leur mouvement. Deux phénomènes aléatoires existent en parallèle : le mouvement de la particule elle-même et les fluctuations des vitesses des molécules voisines. Le coefficient de diffusion brownienne D est le rapport entre l'agitation et les forces de friction qui agissent sur les particules. Il est donné par :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (1.12)$$

où η la viscosité du milieu, k_B la constante de Boltzmann et a la taille des particules.

Interactions entre particules colloïdales

Les forces d'attraction, de répulsion et de friction entre particules en milieu aqueux sont les composantes de base du comportement mécanique, macroscopique, des suspensions colloïdales. Nous reprenons ici l'inventaire réalisé par [Güven (1992)] et résumé par [Besq (2000)] dans le cadre de la compréhension des différents types d'interactions entre les « feuillets » :

- Forces de répulsion de Born : Elles apparaissent lorsque les particules sont séparées par de courtes distances (0.1 nm). Elles résultent de l'impossibilité de recouvrement des nuages électroniques et ont pour rôle d'empêcher un contact trop étroit entre les particules et, de ce fait, génèrent un potentiel d'interaction assez important.
- Forces de Van der Waals : Ces forces d'attraction résultent des fluctuations thermodynamiques du champ électromagnétique à l'intérieur et autour des particules. Elles sont liées aux interactions entre dipôles fluctuants. Même les atomes ou les molécules non polaires possèdent un dipôle instantané créé par le mouvement des électrons. Ce dipôle génère un champ électrique qui polarise n'importe quel atome environnant devenant alors un dipôle induit. L'interaction entre ces deux dipôles crée une force attractive instantanée dont la

moyenne temporelle est non nulle. La portée de ce type de force est relativement grande (10nm).

- Forces osmotiques (répulsion de la double couche) : Ce sont les forces de répulsion provenant du rapprochement de deux surfaces chargées de même signe (leur double couche est de même signe également). Les principaux paramètres de cette force sont le potentiel de surface (Ψ_0), la concentration en électrolyte et la valence des ions. L'énergie répulsive définie par ces paramètres conduit à une barrière d'énergie limitant l'agrégation des particules.

- Forces de solvation et d'interactions stériques : Puisque les modèles classiques utilisés pour décrire les forces de Van der Waals et les forces osmotiques ne tiennent pas compte de la taille des molécules du solvant et donc, de la nature discrète du milieu de séparation des particules aux courtes distances, le solvant (l'eau) ne peut être considéré simplement comme une phase continue. Par sa structure spécifique et ses propriétés, l'eau interagit spécifiquement avec la surface et les ions (effet stériques et physico-chimiques) [Güven et Pollastro (1992)]. Un type particulièrement important d'interaction "stérique" sera traité dans la suite : il s'agit d'une dispersion de Laponite dans une solution de polymère.

Stabilisation colloïdale : théorie DLVO

La théorie DLVO suggère que la stabilité d'une particule dans une solution est dépendante de l'énergie d'interaction totale U_t . Cette théorie reconnaît que cette énergie est l'équilibre de plusieurs contributions antagonistes : $U_t = U_A + U_R + U_S$; où U_S représente l'énergie potentiel du solvant, elle ne constitue généralement qu'une contribution marginale à l'énergie d'interaction totale sur les quelques nanomètres de séparation. L'équilibre entre U_A et U_R est beaucoup plus important, ce sont les contributions d'attractions et de répulsions. Dans le cas d'un système colloïdal, la théorie de DLVO suggère que la stabilité est déterminée par la somme des forces de Van der Waals (U_A) et les forces de répulsion de la couche électrique (U_R), qui existent entre les particules lorsqu'elles s'approchent les unes des autres en raison du mouvement brownien. Cette théorie énonce qu'une barrière énergétique résultant des forces répulsives empêche deux particules de s'approcher l'une de l'autre et d'adhérer l'une à l'autre. Donc pour maintenir la stabilité d'un système colloïdal, les forces de répulsion doivent être dominantes. La stabilisation colloïdale peut être atteinte de deux façons :

- Répulsions stérique : cela implique que les polymères ajoutés au système sont adsorbés à la surface des particules et interdisent tout contact de surfaces entre particules. Si assez de polymère est adsorbé, l'épaisseur de la couche est suffisante pour garder les particules séparées par répulsion stérique entre les couches de polymères, et à ces séparations, les forces de Van der Waals sont trop faibles pour faire adhérer les particules.

- Stabilisation électrostatique : c'est l'effet sur l'interaction de la particule due à la distribution ou à la présence d'éléments chargés dans le système. Avec de nombreuses charges négatives à sa surface, un colloïde dans un milieu de faible force ionique possède une répulsion électrostatique à longue portée. Ainsi, les particules vont se repousser mutuellement par la barrière.

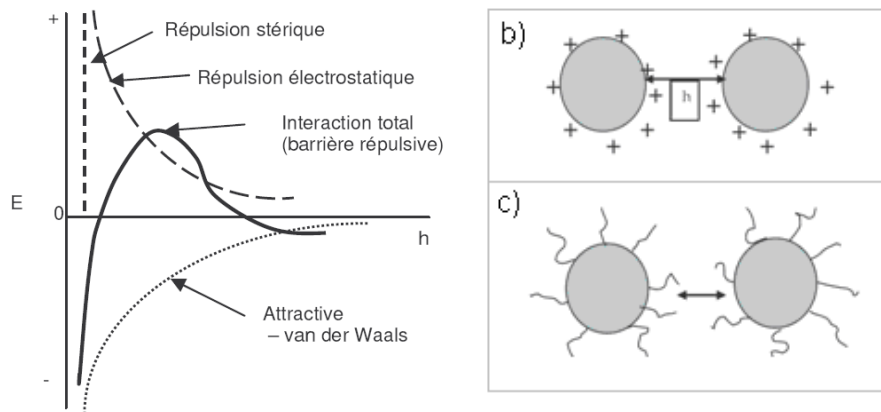


Fig. 12 : Représentations schématiques (a) Courbes des énergies d'interaction pour les particules colloïdales en suspension. (b) Particules chargées – répulsion électrostatique (c) particules avec polymères adsorbées – répulsion stérique.

Les interactions dans une suspension de sphères dures non browniennes

Dans une suspension de sphères dures non browniennes, lorsque la concentration devient importante, le mouvement des particules les unes par rapport aux autres, suite par exemple à un cisaillement, provoque des contacts. Ces contacts, secs ou lubrifiés peuvent être déterminants quant au comportement rhéologique de ces suspensions. En effet, dans le régime quasi – statique, le frottement interne entre les particules permet de définir la notion de seuil d'écoulement autrement dit le critère de rupture entre un état statique et un état en mouvement. En plus, ces contacts peuvent être à l'origine de la formation de réseaux particulaires où se transmettent instantanément des forces à très grandes distances. De tels réseaux génèrent des efforts très importants au niveau des contacts et les contraintes géométriques, liées à ces réseaux lors d'un écoulement, sont à l'origine de la dilatance mais aussi du blocage observés dans les suspensions concentrées et matériaux granulaires [Chevoir et al. (2004)]. Dans le cas de contacts secs, c'est-à-dire lorsque le fluide interstitiel est chassé de l'espace entre particules (par le cisaillement), des forces frictionnelles se mettent en place. Ces contacts s'établissent avec des durées de vie de l'ordre du cisaillement ($\approx 1/\dot{\gamma}$) malgré la force de répulsion s'opposant au rapprochement des particules. Les lois macroscopiques empiriques régissant ces interactions (friction entre deux corps solides) sont celles de Coulomb. Ces dernières tiennent compte de l'adhérence due aux forces attractives mais aussi au cisaillement des jonctions. Ainsi, à l'échelle des particules, la loi de Coulomb stipule que lors d'un tel contact, il y a glissement entre deux corps, alors les composantes tangentielle et normale de la force de réaction sont proportionnelles. Si on se met à l'échelle macroscopique c'est-à-dire celle de la suspension sous cisaillement, il est possible de généraliser cette notion de frottement interne à l'ensemble des régimes d'écoulement. D'une manière plus générale, on définit le frottement effectif dans la suspension, comme dans le cas des matériaux granulaire, comme étant le rapport des contraintes tangentielles sur les contraintes normales au cisaillement $\mu^* = \sigma / N$. Dans le cas des matériaux granulaires, l'effet du cisaillement sur ce coefficient a été largement étudié dans la littérature [Coussot (1999), Ovarlez (2002)]. Ainsi, selon la nature de l'écoulement, ce frottement effectif nous renseigne sur la loi de comportement du matériau. La Fig. 13 montre une telle proportionnalité dans une suspension de silice présentant un comportement fortement rhéoépaississant.

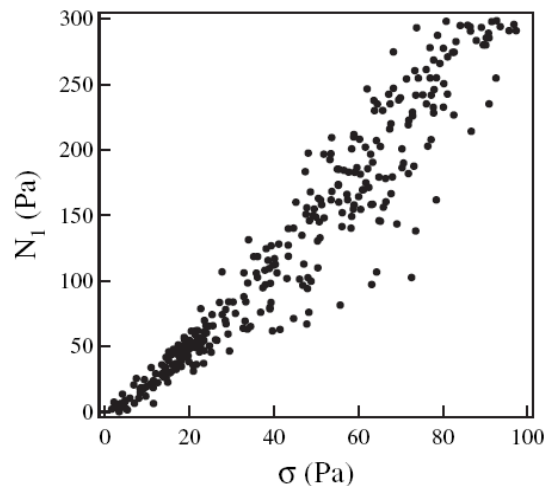


Fig. 13 : Corrélation entre les contraintes normales (N_1) et tangentielles (σ) dans le régime rhéoépaississant pour une suspension de silice à 0.45 de fraction volumique sous un cisaillement de 20 s^{-1} [Lootens et al. (2005)]

Cependant, lorsque les particules en mouvement relatif les unes par rapport aux autres restent séparées par une fine couche de fluide interstitiel, des contacts lubrifiés se mettent en place. Dans ce cas, les dissipations d'énergie liées aux mouvements de cette couche de fluide sont plus importantes que celles résultant de couches fluides environnantes. En conséquence, des forces de répulsion hydrodynamique se mettent en place et tendent à empêcher le contact entre les particules. Toutefois, le comportement rhéologique de ces suspensions granulaires reste très similaire à celui des granulaires secs comme si le cisaillement favorisait des contacts partiellement secs entre les grains. La Fig. 14 montre l'interface d'un contact partiel entre particules malgré la présence de ponts liquide.

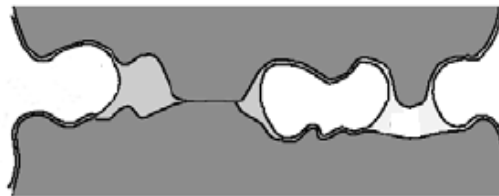


Fig. 14 : Représentation schématique de ponts liquide entre deux grains

Plus généralement, les interactions présentes dans les suspensions concentrées ont été largement étudiées dans la littérature à partir des équations du mouvement [Coussot (1999) ; Ancey (2004)]. L'approche physique utilisée en générale consiste à obtenir une moyenne de volume V (supposé suffisamment grand pour contenir un grand nombre de particules mais suffisamment petit par rapport à l'échelle macroscopique) des équations du mouvement et utiliser par la suite une moyenne d'ensemble pour décrire le bilan global du comportement macroscopique de l'écoulement.

1.3.3.2 Suspensions sous cisaillement

Habituellement, la dynamique d'une suspension est commandée par le mouvement brownien des particules colloïdales ; tandis que dans les dispersions vitreuses, la remise en ordre structurale lente domine la dynamique induisant le vieillissement. Quand un système colloïdal est mis sous cisaillement, un nouvel espace de temps $1/\dot{\gamma}$ intervient dans le

problème. L'effet d'un taux de cisaillement constant sur la dynamique de particules dans un système non vitreux peut être mesuré par le nombre de Péclet défini comme suit:

$$Pe = \frac{6\pi\eta a^3 \dot{\gamma}}{k_B T} = \frac{a^2 \dot{\gamma}}{D} \quad (1.13)$$

où D le coefficient de diffusion de la particule de rayon a dans un solvant de viscosité η . Ce paramètre peut être interprété par le rapport entre l'énergie induite par le cisaillement ($\eta \dot{\gamma} a^3$) et l'énergie d'activation thermique ($k_B T$). Aux très bas Pe , le système montre un comportement Newtonien. Lorsque $Pe < 1$, un comportement rhéofluidifiant est observé et pour les hauts nombre de Pe , un comportement rhéoépaississant peut être observé. Cependant, lorsque le système, au repos, présente des microstructures avec des temps de relaxation τ_s

beaucoup plus longs que $\frac{a^2}{D}$ (le temps typique de diffusion), un autre nombre de Péclet

$Pe^* = \dot{\gamma} \tau_s$ est défini pour caractériser l'influence du cisaillement sur la relaxation mais aussi sur l'augmentation des microstructures lors de la transition vitreuse. Ainsi, la rhéologie non linéaire des colloïdes près de la transition vitreuse est décrite par une compétition entre les réarrangements structuraux et le cisaillement lorsque $Pe \ll 1 < Pe^*$. Dans ces conditions, un seuil d'écoulement est souvent observé et lorsque le système commence à couler, il est caractérisé par un comportement rhéofluidifiant. Des mécanismes microscopiques très différents sont responsables de ces comportements de rhéologie non linéaires.

Cependant, une description des différents lois de comportement nécessite un examen détaillé les contributions des différentes phases d'écoulement [Coussot et Ancey (1999)]. Selon ces auteurs, cette description peut se faire à l'aide de nombres sans dimension. Pour caractériser une interaction par exemple, il faut spécifier un temps caractéristique associé et un ordre de grandeur de la contrainte générée. Pour qu'une interaction soit prédominante, il faut à la fois qu'elle ait le temps de se produire et que son amplitude soit bien supérieure à celle des autres. C'est dans ce sens qu'un diagramme de phase ait été établi par ces mêmes auteurs définissant les principaux régimes d'écoulement dans une suspension.

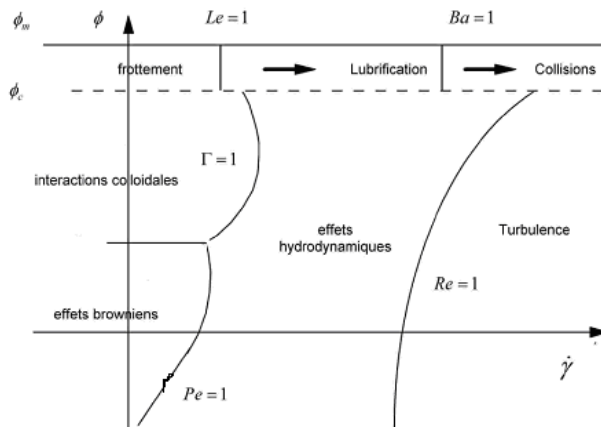


Fig. 15 : Diagramme simplifié des régimes d'écoulement. Les transitions entre régimes sont définies à l'aide de nombre sans dimension : le nombre de Péclet $Pe = 6\pi\eta a^3 \dot{\gamma} / k_B T$ pour la transition entre régimes brownien et hydrodynamique ; le nombre de répulsion $Nr = \Psi / k_B T$ pour la transition entre régimes colloïdal et brownien ; le nombre de Reynolds particulaire ou

de l'écoulement pour la transition vers la turbulence ; le nombre de Leighton $Le = \eta a \dot{\gamma} / (\varepsilon \sigma_n)$ pour la transition entre régimes hydrodynamique et frictionnel ; le nombre de Bagnold $Ba = \rho_p \dot{\gamma} \varepsilon a / \eta$ pour la transition entre les régimes hydrodynamique et collisionnel. [Coussot et Ancey (1999)]

1.3.3.3 Modèles pour les suspensions sous écoulement

Il existe deux approches pour décrire la phénoménologie universelle des systèmes vitreux. La première approche est une approche explicative où le système est décrit via ses interactions microscopiques. On peut alors espérer résoudre la dynamique résultante et la comparer à la phénoménologie expérimentale. L'extension à d'autres systèmes se fait par analogie lorsque cela est possible. La deuxième approche est descriptive. On fixe les lois d'évolution de certains paramètres du système (temps de relaxation, module élastique, fluidité,...) et l'on cherche les lois les plus simples entraînant une phénoménologie proche de la réalité. C'est de cette deuxième approche que procède le modèle de pièges et son extension, le modèle de Soft Glassy Rheology (SGR).

1.3.3.3.1 Le modèle des pièges et le modèle SGR (Soft Glassy Rheology)

Le modèle des pièges ou « trap model » est introduit dans le contexte de la dynamique vitreuse [Dyre (1987) ; Bouchaud et al (1992)]. Dans ce modèle, l'état du système est représenté par une particule fictive se déplaçant dans un paysage d'énergie formé de puits de différentes profondeurs (Fig. 16). Le mouvement de la particule à l'intérieur d'un puits n'est pas décrit et seule est prise en compte la possibilité de s'échapper d'un puits par activation thermique. Le paysage d'énergie est décrit via la probabilité $\rho(E)$ de trouver un puits de profondeur E . $\rho(E)$ est fixé a priori et constant avec le temps. La probabilité de s'échapper d'un puits de profondeur E est proportionnelle à $\Gamma_0 \exp(-E/k_B T)$ où Γ_0 est une fréquence d'essais et T , la température du milieu.

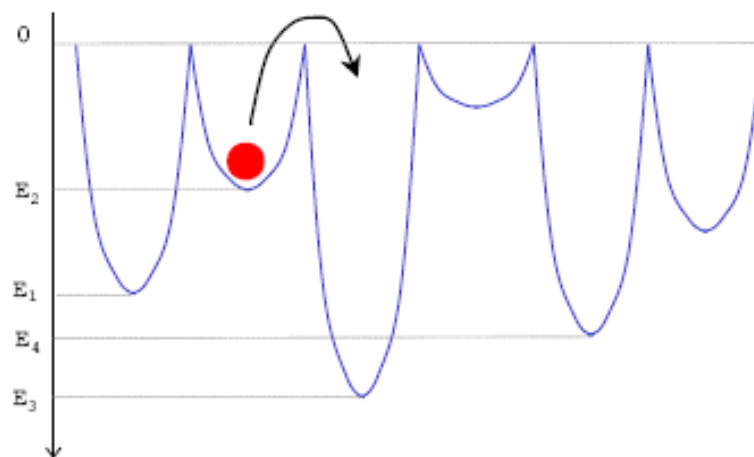


Fig. 16 : Représentation schématique du paysage des énergies où évolue le système. La dynamique des sauts hors des puits est ici activée thermiquement

L'évolution du système est suivie en calculant soit la probabilité $P(E, t)$ de trouver le système dans un puits de profondeur E à l'instant t , soit la fonction de corrélation $C(t_w, t + t_w)$ entre les instants t_w (début de la perturbation) et $t_w + t$ en supposant que celle-ci vaut q_1 si la particule n'a pas changé de piège, et $q_0 < q_1$ sinon. La fonction de corrélation peut être donnée par [Monthus et Bouchaud (1996)]

$$C(t_w, t_w + t) = \int_0^{\infty} dE P(E, t_w) \exp[(-t \exp(-E / k_B T))] \quad (1.14)$$

Ainsi, à haute température $T > T_g$, la distribution $P(E, t_w)$ converge vers la distribution d'équilibre $P(E)$ pour $t \rightarrow \infty$ de sorte que la fonction de corrélation ne dépende plus que de la différence de temps. En revanche, dans la phase vitreuse, la dépendance en t_w demeure même à temps long et $P(E, t_w)$ évolue vers des énergies de plus en plus profondes en atteignant un régime de translation autosimilaire selon l'axe des énergies : c'est le régime de vieillissement dans ce modèle.

Ce modèle rend compte, malgré sa simplicité, une partie des phénomènes comme le vieillissement dans de nombreux systèmes tel que les systèmes vitreux mous et les matériaux granulaires. Cependant, ce modèle ne prend pas en compte la contrainte extérieure que peut apporter le cisaillement. C'est dans ce contexte que le modèle SGR fut proposé par [Sollich et al (1997)].

Le modèle SGR permet de décrire la rhéologie des systèmes vitreux comme les suspensions, les émulsions... Il est une extension du modèle des pièges et il est défini de la manière suivante : le piège de profondeur E est considéré ici comme la cage formée par les voisins d'une particule. La probabilité qu'une particule s'échappe de ce piège est proportionnelle à $\exp(-E/x)$ où x joue le rôle d'une température. Ici, nous présentons les principales hypothèses sans vraiment les détailler. Nous invitons donc les lecteurs intéressés à consulter les références suivantes : [Sollich et al. (1997), (1998), (2003)]

La prise en compte de la déformation mécanique extérieure a nécessité les hypothèses suivantes :

- Le système répond élastiquement à la déformation locale ε à l'intérieur d'un puits. Dans ce cas, sous l'effet d'une déformation locale, l'énergie du piège passe de E à $E - \frac{1}{2}k\varepsilon^2$ avec k supposé constante pour tout le cisaillement.

- Après chaque saut, la particule se retrouve dans une cage avec une contrainte nulle c'est-à-dire à $\varepsilon = 0$

- Le taux de cisaillement est supposé homogène dans tout l'échantillon. Dans ce cas, la déformation locale s'écrit $\varepsilon = \int_{t_0}^{t+t_0} \dot{\gamma}(t) dt$ où t_0 représente l'instant du dernier saut.

Dans ce modèle, le système est divisé en cellules mésoscopiques d'élongation ε qui croît avec le cisaillement macroscopique jusqu'à un certain seuil puis il relaxe

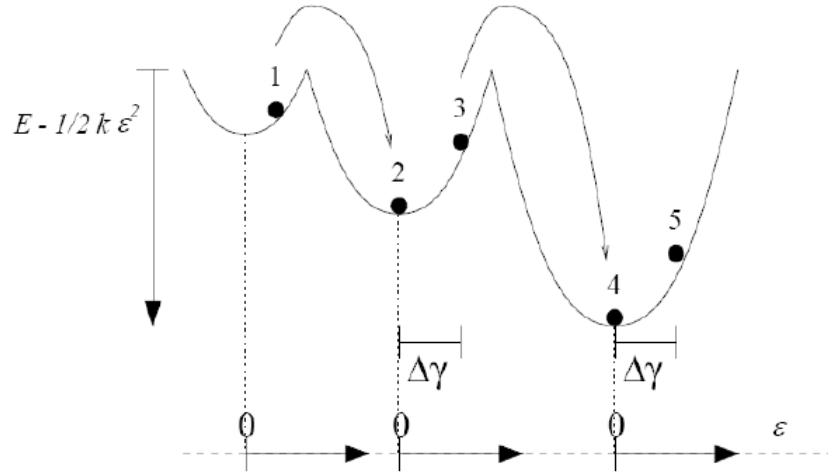


Fig. 17 : Représentation schématique du paysage des énergies où évolue le système. La dynamique des sauts hors des puits est ici activée par le cisaillement macroscopique

Avec la probabilité $P(E, \varepsilon, t_w)$ de trouver la particule dans un puits de profondeur E , au cisaillement $\dot{\gamma}$ (déformation) et à l'instant t_w , la fonction de corrélation $C(t, t_w)$ est définie par :

$$C(t, t_w) = \iint P(E', \varepsilon', t_w) \exp[-t \exp(-[E' - \frac{1}{2} k \varepsilon'^2] / x)] dE' d\varepsilon' \quad (1.15)$$

Comme la contrainte macroscopique développée par le système est supposée égale à la somme des contraintes locales, elle peut être obtenue à partir de :

$$\sigma = k \int \varepsilon' P(E', \varepsilon', t) d\varepsilon' dE' \quad (1.16)$$

De ce fait, les grandeurs de rhéologie macroscopiques deviennent toutes accessibles. Par exemple, par définition du module de relaxation linéaire $G(t, t_w) = \lim_{\gamma_0 \rightarrow 0} \frac{\sigma(t, t_w)}{\gamma_0}$ où $\sigma(t, t_w)$ représente la contrainte du système à l'instant t après un échelon de cisaillement d'amplitude γ_0 au temps t_w , nous pouvons écrire ce module comme : $G(t, t_w) = k C_0(t, t_w)$ avec $C_0(t, t_w)$ la fonction de corrélation du système non contraint. Dans la même logique, la fonction de fluage $J(t, t_w)$ est obtenue à partir la relation reliant J et G : $\omega^2 \tilde{J}(\omega, t_w) \cdot \tilde{G}(\omega, t_w) = 1$

Il est essentiel de signaler que le modèle de SGR prédit assez bien le comportement rhéofluidifiant avec des courbes d'écoulement monotones pour toute valeur de la température x du système. De plus, certains auteurs ont adapté ce modèle à des matériaux présentant un comportement rhéoépaississant [Head et al. (2001)]. Pour ce type de comportement, ces auteurs considèrent la température comme une fonction de la contrainte de cisaillement ($x = x(\sigma)$) qui peut être à l'origine d'une formation de « clusters » responsables du rhéoépaississement. Ainsi, les réarrangements locaux de la microstructure dépendent de la contrainte et donc de la température qui caractérise le système. Autrement dit, la température efficace évolue avec l'état global du système.

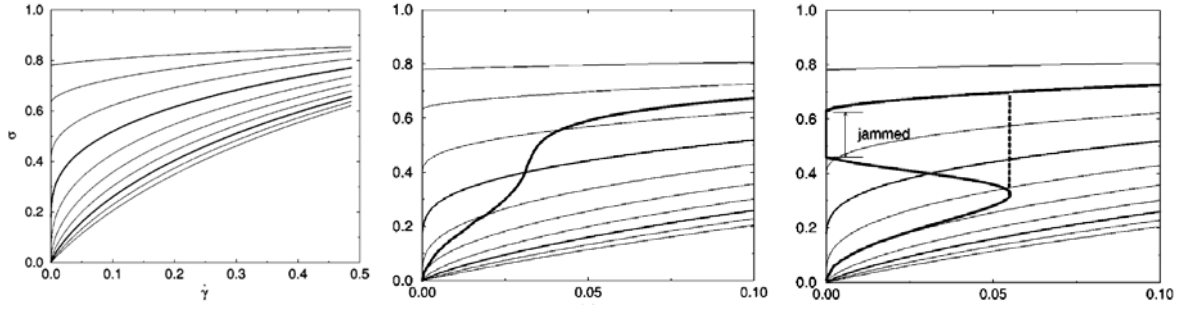


Fig. 18 : Courbes d'écoulement selon le modèle SGR. (a) comportements rhéofluidifiants. Par comparaison, les lignes foncées représentent le modèle SGR modifié où $x = x(\sigma)$ (b) cas d'un rhéoépaississement continu. (c) cas d'un rhéoépaississement discontinu qui conduit généralement au blocage [Heads et al. (2001)]

1.3.3.2 Théorie MCT (Mode Coupling Theory)

Cette théorie des modes couplés part de la description microscopique d'un matériau pour décrire les propriétés macroscopiques. Ici, nous ne donnerons pas les détails à propos de ce modèle ; nous renvoyons donc les lecteurs intéressés aux références suivantes : [Fuchs et al. (1999) ; Götze et al (1992) ; Dawson et al. (2000)]

L'image physique associée à cette théorie est basée sur le transfert d'énergie et de quantité de mouvement lors de collision de particules. En effet, lorsqu'une particule entre en collision avec une autre, elle transfère une partie de son énergie et de sa quantité de mouvement, qui sont redistribuées dans le fluide à travers les collisions successives. Aux temps longs, ces mouvements collectifs rétroagissent sur les particules et restreignent sa diffusion, comme si elle était temporairement enfermée dans une cage. Le figeage des particules par leur environnement serait ainsi à l'origine de la forte croissance du temps des réarrangements microscopiques. Ainsi, comme dans les théories précédentes, la fonction de corrélation des fluctuations de densité $\Phi_q(t)$ est souvent utilisée. Dans un liquide, le système étant ergodique, cette fonction de corrélation décroît dans le temps vers zéro pour toutes les valeurs de q . Par contre, dans un système vitreux, $\lim_{t \rightarrow \infty} \Phi_q(t) = f_q > 0$ où f_q un paramètre représentant l'ergodicité du système. Un f_q fini représente alors une incapacité du système à se relaxer pour des temps typique de l'ordre de $2\pi/q$ empêchant ainsi une dissipation entière des toutes premières fluctuations.

Pour un système colloïdal, les équations du mouvement dans ce modèle conduisent à :

$$\tau_q \dot{\Phi}_q(t) + \Phi_q(t) + \int_0^t m_q(t-t') \dot{\Phi}_q(t') dt' = 0 \quad (1.17)$$

Dans cette équation, $\tau_q = S_q / (D_0 q^2)$ représente le temps caractéristique de la dynamique microscopique, D_0 le coefficient de diffusion d'une particule et $m_q(t)$ une fonction mémoire. La relaxation structurale d'un tel système est alors dominée par les interactions entre particules (particule piégée par ses voisines). En effet, lors de la transition

vitreuse, les mécanismes de réarrangement de la microstructure sont accompagnés d'effets mémoires. Ainsi, la fonction de mémoire décrit le retard des effets frictionnels entre particules qui surgissent dans le piège. Expérimentalement, cette fonction de mémoire est déterminée à partir du facteur de structure S_q

Cependant, comme l'effet d'un cisaillement constant sur la dynamique particulière est souvent quantifié par le nombre de Pe , les faibles cisaillements c'est-à-dire le régime des faibles Péclet ($Pe \ll 1$) ont été pris en compte dans ce modèle par certains auteurs [Fuchs et Cates (2002)]. Ces derniers, considérant que l'invariance par translation est violée par le cisaillement, ont introduit une symétrie spatiale avec un vecteur position dépendant du temps et du cisaillement $\vec{u}(t) = \vec{u} + \dot{\gamma} t \vec{e}_y$, où \vec{e}_x la direction de l'écoulement et \vec{e}_y celle du gradient d'écoulement. Dans l'espace des phases, ces considérations entraînent un couplage entre les fluctuations des vecteurs \vec{k} et $\vec{k}(t) = \vec{k} + \dot{\gamma} t \vec{e}_y$. Dans ces conditions, une équation non linéaire de la fonction de corrélation a été définie avec une fonction mémoire généralisée qui tient compte du cisaillement. Ainsi, avec ses considérations, des comportements non linéaires tels que la rhéofluidification, la localisation du cisaillement (seuil d'écoulement)... ont été prédits. Certains auteurs ont même allé plus loin en décrivant le comportement de rhéoépaississement [Fuchs et Cates (2002) ; Cates et Holmes (2003) ; Sollito et Kurchan (2005)]. En effet, ce comportement, qui peut se manifester comme une transition de blocage, est souvent expliqué théoriquement en terme d'interactions hydrodynamiques. Or, les expériences de [Bertrand et al. (2002)] sur une suspension concentrée montrent une transition de rhéoépaississement qui ne peut pas être expliquée par ces seules forces hydrodynamiques. En effet, avec ce système, même après l'arrêt du cisaillement, le coincement, initialement induit par ce dernier, persiste. Ceci, a donc inspiré [Cates et Holmes (2003)] qui ont introduit le concept de forces entropiques entre particules. Ils considèrent que, dans une suspension concentrée, l'application d'une contrainte de cisaillement induit une transition de blocage à travers les interactions hydrodynamiques. Mais dès que le cisaillement cesse, la contrainte demeure et reste soutenue plutôt par les forces entropiques entre particules que les forces hydrodynamiques. Ces auteurs ont donc proposé un modèle schématique de blocage avec une seule fonction de corrélation $\Phi(t)$ plutôt que l'ensemble des $\Phi_q(t)$ utilisé dans le modèle initial. Dans ces conditions, la fonction de mémoire est simplifiée et elle tient compte des deux effets induits par le cisaillement. Cette fonction est alors décrite par :

$$m(t) = (v_0 + \alpha \sigma) \exp(-\dot{\gamma} t) \Phi^2(t) \quad (1.18)$$

Avec v_0 la tendance structurelle du système pendant l'arrêt du cisaillement, α représente le degré pour laquelle la mémoire du système reste renforcée par le cisaillement et où la viscosité obéit à l'équation :

$$\eta = \sigma / \dot{\gamma} = \int_0^\infty \Phi(t) dt \quad (1.19)$$

Ce modèle, résolu numériquement, conduit à des solutions qui montrent le comportement de rhéoépaississement avec une transition plus ou moins abrupte selon les paramètres du modèle. Ceci est illustré sur la Fig. 19

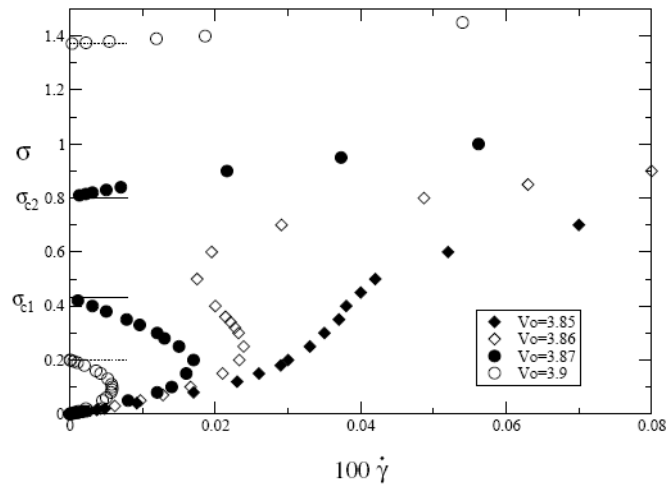


Fig. 19 : Courbes d'écoulement pour $\alpha = 0.95$ et pour valeurs de v_0 [Cates et Holmes (2003)]

Références bibliographiques

B.J. Ackerson and N.A. Clark, "Shear induced melting" *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 123-126 (1981)

H.A. Barnes "shear-thickening 'dilatancy' in suspensions of nonaggregating solid particles dispersed in Newtonian liquids". *J. Rheol.* **33**, 329, (1989)

J. Bender, N. J. Wagner, *J. Rheol.* **40**, 899 (1996).

J.F. Berret, D.C. Roux et G. Porte "Isotropic to nematic transition in wormlike micelles under shear". *J. Phys.II France*, **4** 1261 (1999)

E. Bertrand, J. Bibette, V. Schmitt. "From shear thickening to shear-induced jamming". *Phys. Rev. E*, **66**, 060401 (2002).

W.H. Boersma et al. "Viscoelastic properties of concentrated shear thickening dispersions". *J. Colloid. Interface Sci.*, **149**, 10 (1992)

W.H. Boersma et al. "Time-dependent behavior and wall slip in concentrated shear thickening dispersions" *J. Rheol.* **35**, 1093 (1991)

D. Bonn, P. Coussot, H. T. Huynh, F. Bertrand, and G. Debrégeas, *Europhys. Lett.*, **59**, 786 (2002)

D. Bonn, H. Tanaka, C. Wegdam, H. Kellay, and J. Meunier. "Aging of a colloidal "wigner" glass". *Europhys.Lett*, 45:52, (1998).

J.P. Bouchaud and M. Mézard, *J. Phys. I France*, **4**, 1109 (1994)

J.P. Bouchaud, L. Cugliandolo, J. Kurchan, and M. Mézard. “Out of equilibrium dynamics in spin-glasses and other glassy systems. In Spin-glasses and random fields”. A. P. Young Ed. (World Scientific), Singapor. *cond-matt*, 9702070, (1998)

J.F. Brady and G. Bossis “Stokesian dynamics” *Ann. Rev. Fluid. Mech.* **20**, 11137 (1998)

J.F. Brady and J.F. Morris “Microstructure of strongly sheared suspensions and its impact on rheology and diffusion”. *J. Fluid. Mech.* **348**, 103 (1997)

J.F. Brady and G. Bossis. “The rheology of concentrated suspensions in simple shear by numerical simulations”. *Journal of Fluid Mechanics* **155**, 105 (1985)

M.E. Cates and C.B. “Holmes Schematic Mode Coupling Theories for shear thinning, Shear thickening and jamming”. *Cond-mat/0310579*, (2003)

M.E. Cates, J. Wittmer, J.P. Bouchaud, and P. Claudin. “Jamming, force chains and fragile matter”. *Physical Review Letters* **81**, 9, 1841–1844, (1998)

M.E. Cates, “Reptation of living polymers : Dynamics of Entangled polymers in the presence of reversible chain scission reactions”, *Macromolecules*, **29**, 2289 (1987)

M.E. Cates, S.J. Candau, *J. Phys. Cond. Matter*, **2**, 6869 (1990)

L.B. Chen et al. “Rheological and microstructural transitions in colloidal crystals”. *Langmuir* **10**, 2817-2829 (1994)

F. Chevoir, M. Prochnow, J. T. Jenkins, and P. Mills. “Dense granular flows down an inclined plane”. In Kishino, editor, *Powders and grains*, 373-376 (2001)

M.K. Chow and C.F. Zukoski, “Non-equilibrium behavior of dense suspensions of uniform particles: Volume fraction and size dependence of rheology and microstructure” *J. Rheol.* **39**, 33-59 (1995)

M. Cloitre, R. Borrega, and L. Leibler. “Rheological aging and rejuvenation in microgel pastes”. *Phys.Rev.Lett*, **85** (22):4819, (2000)

P. Coussot and C. Ancey, “Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes”. *Phys. Rev. E.*, **59**, 4445 (1999)

P. Coussot et al. “Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids”. *J. Rheol.*, **46**, 573 (2002)

P. Coussot et al. “Avanlanche behavior in yield stress Fluids”. *Physical Review Letters* **88**, 17, 175501 (2002)

P. Coussot et C. Ancey « Rhéophysique des Pâtes et des Suspensions ». *EDP Sciences, Paris*, (2001)

- P. Coussot and C. Ancey. « Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes ». *Phys. Rev. E*, **59**, 4445-4457 (1999).
- F. Da Cruz, “Ecoulement de grains secs: Frottement et blocage” *Thèse de Doctorat, ENPC* (2004)
- K. Dawson, G. Foffi, M. Fuchs, W. Götze, F. Sciortino, M. Sperl, P. Tartaglia, Th. Voigtmann, and E. Zaccarelli. “Higher-order glass-transition singularities in colloidal systems with attractive interactions”. *Phys. Rev. E*, **63**, 011401 (2000)
- O. Diat, D. Roux, and F. Nallet, *J. Phys. II France* **3**, 1427 (1993)
- P. D’Haene, J. Mewis and G.G. Fuller, “Scattering dichroism measurements of flow induced structure of a shear thickening suspension” *J. Colloid. Interface Sci.* **156**, 350-358 (1993)
- J. Drappier “Plateau de contrainte et bandes de cisaillement dans les fluides complexes”, *Thèse Doctorat, Université Paris 7*, (2004)
- Drappier et al. “Correlation between birefringent bands and shear bands in surfactant solutions” *J. Stat. Mech.* (2006) P04003
- J.C. Dyre, “Master-equation approach to the glass transition”. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 792 (1987)
- R.S. Farr, J.R. Melrose, R.C. Ball. “Kinetic theory of jamming in hard sphere start up flows”. *Phys Rev E* **55**:7203–7211 (1997)
- M. Fuchs and M. R. Mayr, *Phys. Rev. E* **60**, 5742 (1999).
- M. Fuchs, W. Götze, S. Hildebrand, and A. Latz, *Z. Phys. B* **87**, 43 (1992).
- M. Fuchs, M. E. Cates, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 24 (2002).
- A. Imhof, A. Van Blaaderen, and J. K. G. Dhont “Shear Melting of Colloidal Crystals of Charged Spheres Studied with Rheology and Polarizing Microscopy” *Langmuir*, **10**, 3477-3484 (1994).
- J.C. Johnson “Emulsifiers and emulsifying techniques”. *Noyes Data Corp., Park Ridge, NJ* (1979).
- D.A Head, A. Ajdari, and M.E. Cates. “Jamming, hysteresis, and oscillation in scalar models for shear thickening”. *Phys. Rev. E*, **64**:061509, (2001).
- R.L. Hoffman, “Discontinuous and Dilatant Viscosity Behavior in Concentrated Suspensions. I. Observation of a Flow Instability”. *J. Rheol.* **16**, 155-173 (1972).
- R.L. Hoffman “Explanations for the cause of shear thickening in concentrated colloidal suspensions”, *J.Rheol* **42**, 111-123 (1998).

R.L. Hoffman “Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions. II. Theory and experimental tests”. *J. Colloid. Interface Sci.* **46**:491–506 (1974)

C. B. Holmes, M. Fuchs and M. E. Cates, *Europhys. Lett.* **63**, 240 (2003).

N. Huang, G. Ovarlez, F. Bertrand, S. Rodts, P. Coussot and D. Bonn, “Flow of wet granular materials”, *Phys. Rev. Lett.*, **94** 028301 (2005)

H. M. Laun, *Angew. Makromol. Chem.*, **123**, 335 (1984).

H.M. Laun, R. Bung, S. Hess, W. Loose, O. Hesse, K. Hahn, E. Hadicke, R. Hingmann, F. Schmidt, P. Lindner, *J. Rheol.* **36**, 743 (1992).

R. G. Larson, “The structure and rheology of complex fluids”, *Oxford University Press, New York*, (1999).

H. Lombois et al., « Sur le rôle ambigu de la lubrification dans la rhéologie des pâtes granulaires » *Rhéologie*, **7**, 11-21 (2005)

D. Lootens, H. Van Damme, Y. Hémar, P. Hébraud. “Giant stress fluctuations at the jamming transition”. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 268302 (2005).

D. Lootens “ Ciment et suspensions modèles: Ecoulement, Encombrement et floculation » *Thèse de Doctorat, Université Paris 6* (2003)

D. Lootens, H. Van Damme, Y. Hémar and P. Hébraud “Dilatant Flow of Concentrated Suspensions of Rough Particles”. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 268302 (2005)

B.J. Marenzano and N. Wagner. “The effect of particle size on reversible shear thickening of concentrated colloidal dispersions”. *Journal of Chemical Physics* **114**, **23** , 10514– 10527 (2001).

B.J. Maranzano, N.J. Wagner. “Flow small angle neutron scattering measurements of colloidal dispersion microstructure evolution through the shear thickening transition”. *J Chem Phys* **117**:10291–10302 (2002)

L. Marshall and C.L. Zukoski, “Experimental studies on the rheology of hard sphere suspensions near the glass transition”. *J. Phys. Chem.* **94**, 1164-1171 (1990)

J. Merlose and R. Ball. “The pathological behaviour of sheared hard spheres with hydrodynamic Interactions ». *Europhysics Letters* **32**, 6, 535–540, (1995)

P. Mills and P. Snabre “ Rheology and structure of Concentrated Suspensions of Hard Spheres. Shear Induced Particle Migration”. *J. Phys. II France* **5**, 1957-1608 (1995)

C. Monthus and J.P Bouchaud. “Models of traps and glass phenomenology”. *J.Phys. A:Math. Gen*, **29**:3847, cond-mat/9601012, (1996)

H. Mollet et A. Grubenmann "Formulation technology : Emulsions, suspensions, solid forms". Wiley-VCH, *Weinheim* (2001).

R. Oda et al, *Europhys. Lett*, **19**, 675 (1998)

G. Ovarlez "Statique et rhéologie d'une colonne granulaire". Thèse de doctorat, *Université Paris 11*, 2002

F. Parsi et al. "Fore-and-aft asymmetry in a concentrated suspension of solid spheres". *Journal of Rheology* **31**, 725 (1987)

F. Pignon, A. Magnin and J.-M. Piau, *J. Rheol.* **40**, 573 (1996).

J. Poré "Les dispersions aqueuses : suspensions, émulsions, mousses ». *Société des Publications Le Cuir, Paris* (1976).

C. Pujolle-Robic & L. Noirez "Observation of shear-induced nematic-isotropic transition in side-chain liquid crystal polymers" *Nature* **409** 167-171 (2001)

D. Quemada, « Vieillissement, rajeunissement et thixotropie dans les fluides complexes Evolution de la viscosité au repos et sous cisaillements constants » Rhéologie, Vol. **6**, 1-16 (2004)

D.C. Roux *et al.* "Light Scattering from a Surfactant "Sponge" Phase: Evidence for a Hidden Symmetry" *Europhys. Lett.* **11** 229-234 (1990)

J.-B. Salmon, S. Manneville, A. Colin, and B. Pouligny, *Eur. Phys. J. AP* **22**, 143 (2003).

P. Sollich, F. Lequeux, P. Hebraud, and M.E. Cates. "Rheology of soft glassy materials". *Phys. Rev. Lett.*, **78**:2020, (1997).

P. Sollich. "Rheological constitutive equation for model of soft glassy materials". *Phys. Rev. E*, **58**:738, (1998).

P. Sollich, *J. Phys. A : Math. Gen.* **36**(43), 10807 (2003)

H. Van Damme, S. Mansoutre, P. Colombet, C. Lesaffre, D. Picart. "Pastes : lubricated and cohesive granular media". *C.R. Physique*, **3**, 229-238 (2002).

F. Varnik, L. Bocquet, J.-L. Barrat and L. Berthier, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 095702 (2003).

V. Viasno_, F. Lequeux, and D.J Pine. Multispeckle diffusing wave spectroscopy: a tool to study slow relaxations and time-dependent dynamics. *Rev. Scien. Inst.*, **73**:2336, *cond.-matt.*, 0203396. (2002)

Partie II

Techniques expérimentales et Systèmes étudiés

2.

Présentation des systèmes

Dans ce chapitre, nous tenterons d'expliquer le choix des systèmes étudiés dans le cadre de cette thèse. Nous avons cherché à comparer différents systèmes de suspensions qui présentaient tous un comportement rhéoépaississant. Une suspension concentrée de fécule de maïs est alors utilisée. Cette suspension est très connue pour son comportement de rhéoépaississement : elle présente sous cisaillement une augmentation très abrupte de la viscosité. A travers des mesures de rhéométrie, une étude détaillée de ce comportement rhéologique et notamment le rhéoépaississement de cette suspension est effectuée. Afin de mieux comprendre ce phénomène, des particules modèles non browniennes dans un fluide Newtonien sont utilisées. Ainsi, l'effet de la taille des particules mais l'effet de la différence de densité entre le solvant et les particules en suspension sont étudiés. Pour finir, une suspension de particules colloïdales en présence de polymère est utilisée.

2.1 L'amidon de maïs : Un pouvoir épaississant très particulier

Les amidons sont l'un des agents épaississants les plus couramment utilisés dans les produits alimentaires (sauces, crèmes dessert,...). Ils servent d'ailleurs dans la cuisine traditionnelle depuis bien longtemps. D'autre part, des quantités considérables d'amidon sont utilisées pour des produits non alimentaires. En fait, les utilisations non alimentaires de l'amidon sont un indicateur important de l'économie d'un pays. Une économie active a besoin de matériaux de construction pour le bâtiment, les usines et les maisons, de papier pour l'administration, l'emballage et le conditionnement de divers produits et d'adhésifs utiles dans toutes ces activités économiques. Lorsque l'économie est en plein essor, le volume des amidons destinés à des utilisations non alimentaires augmente. Nous parlerons des différents types d'amidon, ainsi qu'à leur principale fonctionnalité (pouvoir épaississant).

2.1.1 Les différents types d'amidon

L'hydrolyse acide complète de l'amidon libre de 98 à 99 % de D-glucose. Le D-glucose se trouve dans sa conformation chaise la plus stable (C_1), les groupements hydroxyles C_2 , C_3 , C_4 , et C_6 étant en position équatoriale. Les unités monomères de D-glucose sont liées majoritairement par des liaisons de type α -(1-4) (95-96 %) et dans une moindre mesure par des liaisons de type α -(1-6) (4-5 %) [Williams (1968)]. Chaque molécule possède en son extrémité C_1 une fonction pseudo-aldéhydique réductrice. Par fractionnement moléculaire de l'amidon, [Schoh (1945)] a montré que la fraction glucidique est un mélange de deux polymères : l'amylose, molécule essentiellement linéaire et l'amylopectine, molécule ramifiée. L'existence d'une structure intermédiaire entre l'amylose et l'amylopectine a été évoquée par la suite [Banks et Greenwood (1975)].

L'amylose représente 20 à 30 % de l'amidon suivant son origine botanique. Il s'agit d'une macromolécule de structure linéaire formée de résidus glucopyranoses reliés entre eux par des liaisons α -(1-4). Toutefois, on note une faible quantité de liaisons α -(1-6) [Banks et Greenwood, (1975)]. La distribution en masses moléculaires de l'amylose est bien décrite par une distribution logarithmique [Ring et al. (1985)]. Sa masse molaire moyenne est de 10^5 à 10^6 g.mol⁻¹. Du fait de son caractère essentiellement linéaire, lié à la présence quasi-exclusive de liaisons α -(1-4), l'amylose est susceptible de complexer les molécules hydrophobes (iode, acides gras, chaînes hydrocarbonées). En particulier, la complexation de l'iode est à la base de sa caractérisation analytique [John et al. (1983)]. L'étude du comportement hydrodynamique de l'amylose en solution diluée montre que la molécule adopte une conformation en pelote statistique et ne présente pas de conformation hélicoïdale en milieu aqueux neutre [Banks et Greenwood (1971)].

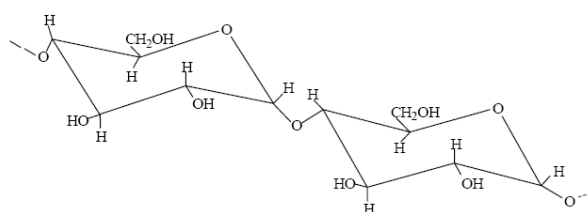


Fig. 1 : Structure chimique de l'amylose

L'amylopectine constitue 70 à 80 % de la fraction glucidique de l'amidon. Il s'agit d'une macromolécule dont la masse molaire, comprise entre 10^7 et 10^8 g.mol⁻¹, dépend de l'origine botanique, de la variété et des conditions physiologiques lors de sa biosynthèse [Banks et Greenwood (1975)]. Elle est formée par l'association de résidus glucopyranoses principalement reliés entre eux par des liaisons α -(1-4) et par 5 à 6 % de liaisons α -(1-6) qui lui donnent sa structure ramifiée [Whistler et Daniel (1984)]. Cette structure peut être représentée par un ensemble de grappes de chaînes courtes (S) reliées entre elles par des chaînes plus longues (L) [Blanshard (1997)]. Les chaînes courtes de degré de polymérisation (DP) voisin de 15-20, forment les arborescences terminales. Les chaînes longues (DP 40-45) forment l'ossature de la molécule et une chaîne de DP supérieur à 60 porte l'unique extrémité réductrice de la chaîne. Les différences structurales dues à l'origine botanique portent essentiellement sur le rapport chaînes longues sur chaînes courtes : ce dernier est de l'ordre de 5 pour les amylopectines des tubercules [Robin et al. (1974)], de 8 à 10 pour les amylopectines de céréales [Robin (1976)] et de légumineuses [Colonna et Mercier (1984)].

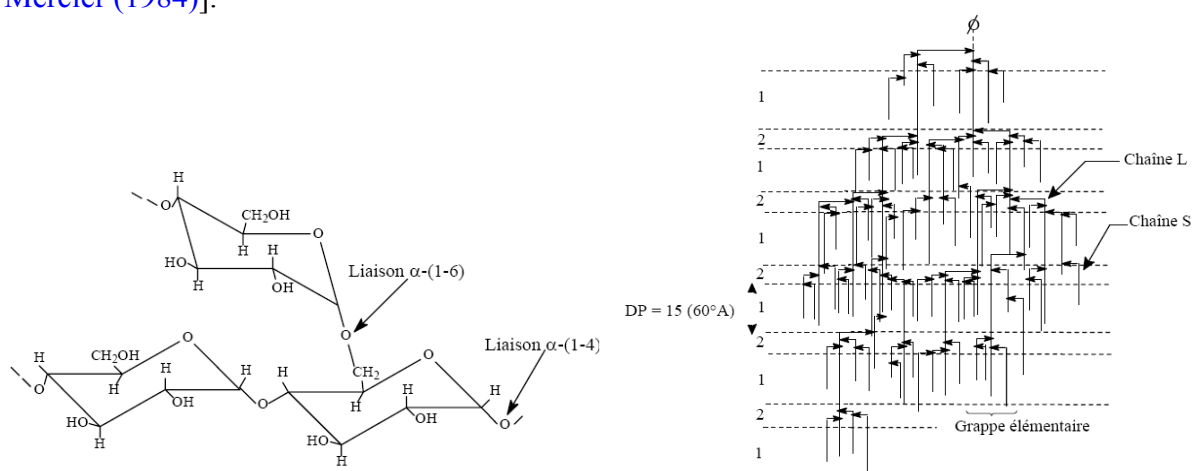


Fig. 2 : (a) Structure chimique de l'amylopectine. (b) : Chaîne ramifiée d'amylopectine [Blanshard (1987)].

Les amidons utilisés en agroalimentaire peuvent provenir de différentes sources : céréales ou légumineuses. Ainsi, les principales sources d'amidon sont constituées par le maïs, la pomme de terre et le blé, et, dans une moindre mesure les amidons de riz, manioc, pois et sorgho. Il faudra noter qu'un certain nombre de ces amidons sont connus du grand public et utilisés couramment en cuisine traditionnelle (tapioca = amidon de manioc, fécule = amidon de pommes de terre, et même la Maïzéna qui bien que « marque » est presque un générique pour l'amidon de maïs).

Selon la source botanique utilisée pour sa production, l'amidon va avoir des caractéristiques différentes :

- Au niveau de la structure même de ses granules comme le montre la Fig. 3. Les granules d'amidon sont des particules blanches semi – cristallines, insolubles dans l'eau à température ambiante et dont la taille varie entre 2 et 100 μ m. La taille, la forme, la morphologie des granules, la position du hile sont spécifiques de chaque espèce végétale et sont sous contrôle génétique et en conséquence sont fonctions de leur origine botanique. Les constituants de l'amidon sont essentiellement représentés par des polyholosides (98 à 99 %), la fraction non glucidique (1 à 2 %) étant donc minoritaire [French (1984)].

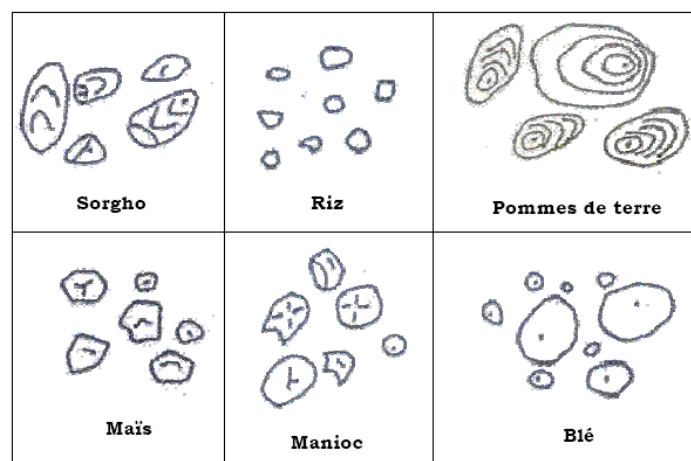


Fig.2 : Formes et tailles de granules d'amidon de différentes sources botaniques

- Et, au niveau du rapport amylose/amylopectine comme le montre le tableau 1 (de 0 à 80 % d'amylose selon les sources de l'amidon).

	Amidon %	Forme	Amylose %
Céréales			
Maïs normal	71 - 74	Polyédrique	28
Blé	67,2 - 68,4	Lenticulaire, polyédrique	26
Avoine vêtue	41,5 - 43,3		27
Orge vêtue	54,8 - 59,3	Lenticulaire	22
Tubercules			
Pomme de terre	65 - 85	Ellipsoïdale	-
Légumineuses			
Féverole	30 - 43	Sphérique ovoïde	24
Pois lisse	43 - 48	Réniforme	35
Pois ridé	32 - 37	Rosette	66

Fig. 3 : Teneur en amidon et forme selon l'origine botanique [Duprat et al. (1980)].

L'amylose et l'amylopectine sont disposées au niveau d'entités granulaires semi – cristallines. Le plus souvent, il est admis que la cristallinité des amidons est essentiellement due aux molécules d'amylopectine bien qu'aucune preuve n'existe pour en exclure l'amylose. L'amylose et l'amylopectine ont un degré d'association plus ou moins important suivant l'amidon considéré. [Zobel (1988)] a comparé des amidons de maïs et de pomme de terre sur des critères de solubilité, de diffraction aux rayons X et d'attaque enzymatique. Il suggère que l'amylose et l'amylopectine sont localisées dans des zones bien différenciées des grains d'amidon de maïs, tandis que ces deux fractions sont plus intimement mélangées dans les grains d'amidon de pomme de terre.

2.1.2 Propriétés physiques des amidons

Les propriétés physiques et chimiques particulières de chaque amidon sont la clé de leur succès commercial. La performance d'un produit dépend des caractéristiques fonctionnelles. Ces caractéristiques découlent des propriétés physico-chimiques des grains d'amidon. La dimension et la répartition des grains d'amidon sont importantes pour des applications bien précises. Par exemple, la petite dimension des grains d'amidon de riz les rend très adaptés à l'encollage du linge fin et aux produits cosmétiques pour la peau. On ne pouvait utiliser de l'amidon de blé, par exemple, (du moins pas sans le modifier) en raison de la répartition bimodale de ses grains, dont la dimension moyenne va de 6.5 à 19.5 microns.

D'autres caractéristiques physiques simples importantes relativement à la fonctionnalité sont la forme et la surface des grains d'amidon, facteurs critiques lorsque celui-ci sert à véhiculer colorants, saveurs et assaisonnements. Ces qualités sont des fonctions du ratio amylose/amylopectine de l'amidon. Les deux polymères ont des structures très différentes (l'amylose étant linéaire et l'amylopectine très ramifiée) et chacun joue un rôle déterminant dans la fonctionnalité finale de l'amidon naturel et de ses dérivés: viscosité, gélification, texture, solubilité, pouvoir adhésif, stabilité du gel, gonflement à froid et rétrogradation, tout dépend du ratio amylose/amylopectine. En effet, lorsque les amidons sont chauffés en présence d'eau, ils vont être capables de développer une viscosité dans le milieu, et, c'est pour ce pouvoir épaississant qu'ils vont être utilisés dans les sauces par exemple. En excès d'eau et à une température supérieure à 60°C, le grain d'amidon natif qui est insoluble dans l'eau ($3 \leq \text{pH} \leq 10$), subit plusieurs transformations illustrées sur la Fig. 4. Il passe successivement par trois états : le grain gonflé, le grain gélatinisé et le grain solubilisé (aussi appelé empois). Lors du refroidissement, le système se gélifie. Le système rétrograde par formation de liaisons hydrogène intermoléculaires qui aboutissent à une recristallisation partielle du réseau macromoléculaire.

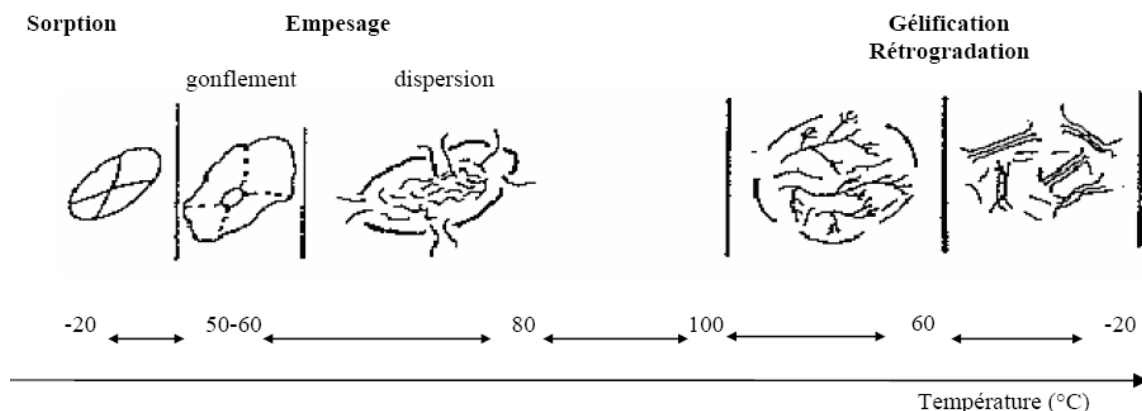


Fig. 4 : Transformation hydrothermique d'un grain d'amidon [Buléon et al. (1990)].

En terme de viscosité, un appareil est classiquement utilisé par les amidonniers pour caractériser les propriétés rhéologiques des amidons, il s'agit du viscoamylogramme Brabender. Cet appareil soumet l'amidon en solution à une agitation constante et enregistre l'évolution de la viscosité de la pâte au cours de différentes phases de chauffage, maintien en température ou refroidissement. Un viscoamylographe peut donc utiliser deux échelles (temps ou température) en abscisse. Le viscoamylogramme ci-après (Fig. 5) montre l'évolution de la viscosité lors de la cuisson des amidons. On distingue 5 phases :

Tout d'abord, lorsque l'amidon est agité dans de l'eau à froid, il forme une suspension, c'est à dire qu'il est insoluble et, dès que l'on arrête l'agitation, il se dépose.

Par contre, lorsqu'on chauffe cette suspension d'amidon et que l'on atteint une température dite de gélatinisation, l'eau va pénétrer dans les grains d'amidon et ceux ci vont gonfler, ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité. On obtient ainsi un empoi d'amidon plus ou moins translucide. C'est pour ces propriétés épaississantes (augmentation de viscosité) que les amidons sont utilisés dans les sauces en tant que liants.

En continuant à chauffer l'empoi d'amidon, on va atteindre un pic de viscosité puis celle-ci va diminuer. Cette diminution s'explique par la perte de la structure granulaire : les macromolécules (essentiellement l'amylose) sortent du grain pour se solubiliser à l'extérieur de ce dernier. Si l'on continue le chauffage, on va aboutir à une dispersion complète de toutes les macromolécules du grain.

Par la suite, lorsque l'on refroidit la solution, on observe une reprise de viscosité. Celle-ci est due à une réassociation des macromolécules (essentiellement d'amylose) qui vont former un gel. On appelle ce phénomène la rétrogradation.

Ce gel va avoir tendance à être de plus en plus ferme et à expulser l'eau incluse entre les chaînes de macromolécules. On assiste alors un relargage d'eau qui est appelé synérèse. Contrairement à l'épaississement observé au chauffage, la rétrogradation est totalement indésirable.

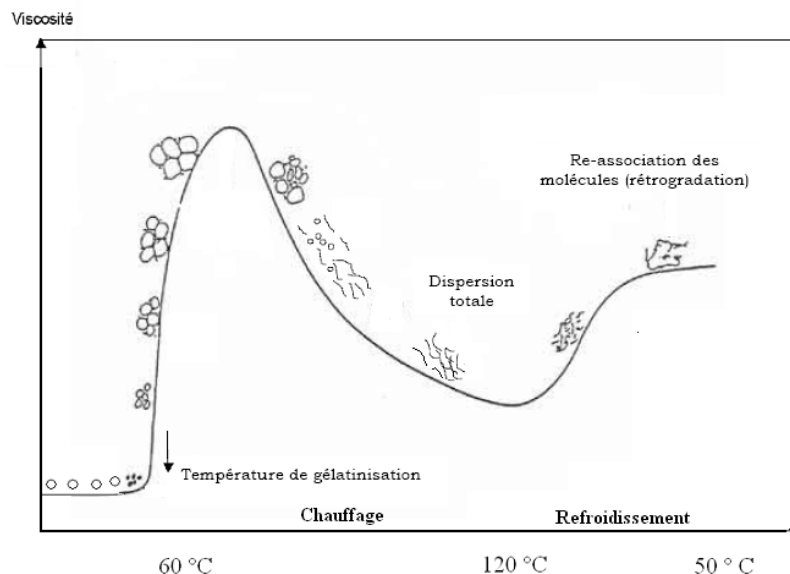


Fig. 5 : Viscoamylogramme et états correspondants des granules d'amidon [Chene 2004].

La majorité des applications de l'amidon comporte un traitement préalable de dispersion du contenu granulaire : c'est la gélatinisation. Lors d'une transformation thermique classique, les grains d'amidon natif gonflent en présence de chaleur et d'eau. Ce gonflement s'accompagne de la fusion des cristallites et d'une libération progressive de molécules de petites masses moléculaires et solubles dans l'eau, venant de l'amylose et de l'amylopectine, jusqu'à l'éclatement de la structure granulaire et la libération totale des macromolécules d'amidon. La fusion de l'amidon est observée dès 70°C [Mercier et al. (1979)]. D'ailleurs c'est ce gonflement qui est à l'origine du pouvoir épaississant des amidons en agroalimentaire. Cependant, les suspensions d'amidon sont aussi très connues par leur comportement épaississant sous écoulement. Ce comportement est observé même sans aucun gonflement des grains c'est-à-dire à température ambiante. Ainsi, dans le cadre

de ces travaux de thèse, nous ne nous intéresserons pas de l'effet de la température. Dans ces conditions, les suspensions étudiées seront considérées comme des suspensions de sphères dures avec une déformabilité des grains quasi nulle à l'échelle des contraintes imposées lors d'un cisaillement ou celles développées pendant le cisaillement

2.1.3 Choix et présentation des échantillons

Dans le cadre de cette étude, l'amidon est utilisé pour les suspensions c'est de l'amidon de maïs de la société *Sigma Aldrich*. Il présente un degré de pureté de 98% et est composé de 27 % d'amylose et de 73% d'amylopectine. L'observation au microscope (Fig. 6) des grains dans l'eau montre une certaine irrégularité sur la forme mais ils restent relativement arrondis autour d'une vingtaine de microns de diamètre avec cependant une certaine polydispersité.

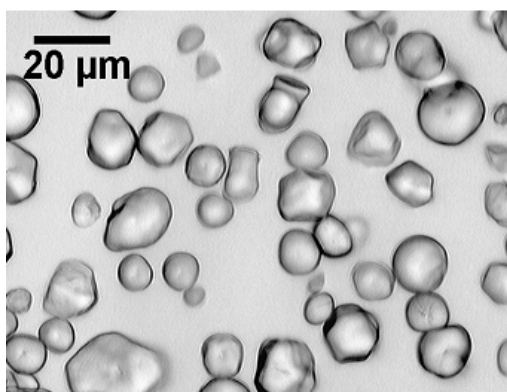


Fig.6 : Grains d'amidon de maïs dans l'eau pure (Grossissement x 40)

Une analyse plus détaillée de la granulométrie a été cependant réalisée à partir d'un granulomètre à diffraction de type Malvern. Dans une telle mesure, la distribution est déduite de l'interaction entre un ensemble de particules et le faisceau laser incident par l'analyse de la tache de diffraction du faisceau. La Fig.7 montre la répartition en volume dans l'échantillon. Ainsi, une distribution des tailles très étroite autour d'une moyenne de 13.26 µm est obtenue. Contrairement à l'observation microscopique, cette mesure montre une très faible polydispersité des particules de fécule de maïs.

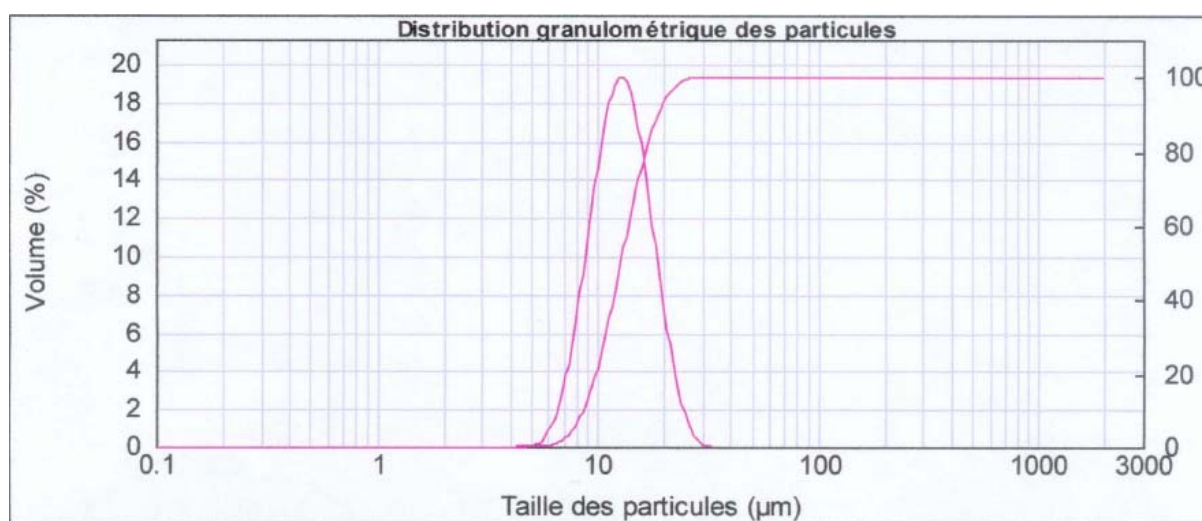


Fig. 7 : Distribution de tailles dans la poudre de fécule de maïs

2.2 Suspensions aqueuses de Laponite dans du PEO

La structure de la suspension et donc la rhéologie va être affectée par l'anisotropie des particules [Macosko (1994), Larson (1999)]. La Laponite par exemple, peut être assimilée à un sphéroïde aplati comme le montre la Fig. 8 :

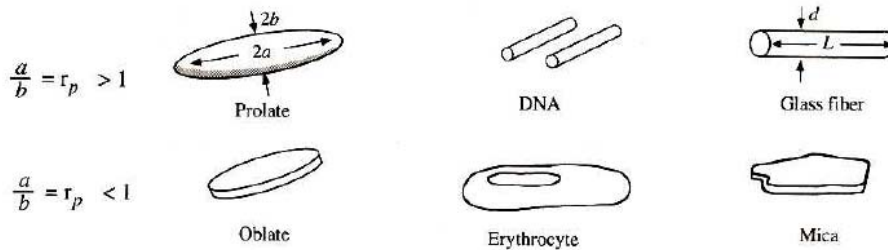


Fig. 8 : Principales géométries de particules anisotropes [Macosko (1994)]

2.2.1 Etat chimique et structure microscopique de la Laponite

La Laponite est une argile de synthèse du type Hectorite, appartenant à la famille des Smectites définies en cristallographie comme des argiles de type 2/1 (10 °Å), ce qui signifie, comme le montre la Fig. 9, qu'une couche octaédrique est entourée de deux couches tétraédriques. La formule chimique de sa maille est : $\text{Na}_{0.7}^+ [(\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{0.7-}$

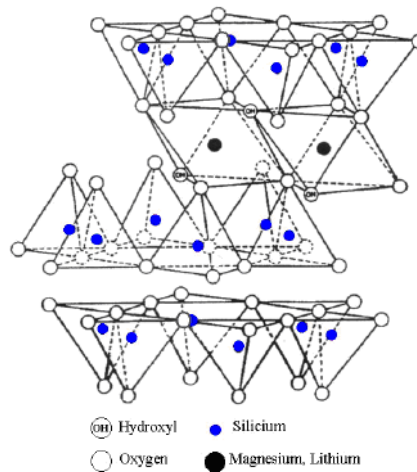


Fig. 9 : Structure cristallographique de la Laponite

Sur la Fig. 9, on note que tous les sites tétraédriques sont occupés par des atomes de Silicium. Deux sites octaédriques sur trois sont occupés par un atome de Magnésium. Le troisième site est occupé par un atome de Lithium ayant substitué le Magnésium lors de la synthèse. De cette substitution découle un déficit de charges positives. Pour rétablir l'électro neutralité, une compensation en charges est réalisée par l'intermédiaire de cations échangeables (Na^+), extérieurs au feuillet, localisés dans l'espace entre les feuillets et s'hydratant lors de la dispersion de la poudre dans l'eau. En raison de l'existence de ces cations échangeables, d'une part, chaque feuillet porte une charge négative et d'autre part, les particules possèdent une certaine capacité d'échange cationique. Les particules de Laponite sont des nanoparticules discoïques et chargées. La Laponite est classée en différentes catégories suivant son degré de pureté. Dans le cadre de ce travail, l'argile utilisée est celle

possédant, en plus d'une pureté issue directement de la synthèse, une purification éventuelle des métaux lourds. Elle est commercialisée sous le nom de « Laponite XLG ».

2.2.2 Etat physique d'une suspension de Laponite

La Laponite, étant une argile de synthèse, a été considérée comme un matériau modèle, visant à expliquer les différents processus intervenant lors des changements d'état des argiles en solution. Cependant, la structure des suspensions reste encore controversée. [Neumann et Sansom (1971)] ont été les premiers à établir les propriétés rhéologiques de ces suspensions. Par la suite, plusieurs études ont été menées sur l'état physique de la Laponite ont été menées à partir de mesures de diffusion X, de neutrons ou de lumière mais également de rhéologie [Abou et al. (1999), (2001) ; Bonn et al (2002)]

2.2.2.1 Phénomène de vieillissement

Comme nous l'avons décrit dans le premier chapitre, ce phénomène de vieillissement est très rencontré sur des suspensions de Laponite. Sur de telles suspensions, ce comportement se manifeste par une augmentation soutenue avec le temps (à cisaillement très faible voire quasi nul) de la viscosité ou du module élastique G' . Ce comportement résulte d'un réarrangement d'agrégats au sein de la suspension [Piau et al. (1996)]

2.2.2.2 Suspension de Laponite : Verre ou Gel ?

Il existe deux mécanismes prépondérants responsables de la formation des gels colloïdaux. Le premier est issu d'attractions et de liens entre les particules : c'est l'agrégation. Ce phénomène est principalement mis en évidence dans les gels de silice [Dietler et al (1986) ; Yanez et al (1999)] mais également dans les gels de protéines [Dickinson et al (2000)]. Si on admet ce mode de structure, en ce qui concerne la Laponite, il s'agit d'un processus d'agrégation de type particules - amas et/ou amas - amas limité par la diffusion conduisant à une dimension fractale en 3 dimensions de 1.8 à 2.5. Lorsqu'elles sont dispersées dans l'eau, les particules de Laponite deviennent chargées avec des charges négatives sur les faces et positives sur les bords des plaquettes. La diffusion de rayonnements à différentes longueurs d'onde permet de sonder les tailles caractéristiques du matériau sur des échelles de longueur différentes. Les résultats par diffusion de la lumière [Abou et al (2001) ; Bonn et al (1998), (2002) ; Levitz et al (2000) ; Lécolier (1998)] aboutissent à une définition de la Laponite comme un verre. En revanche, les résultats expérimentaux de [Pignon (1996) ; Martin et al (2002) ; Cocard et al (2000)] décrivent un comportement plutôt de type gel agrégatif et une transition sol-gel au passage d'un état à l'autre. Dans les deux cas (verre ou gel), le vieillissement de la Laponite a une origine différente.

2.2.3 Dispersion de particules de Laponite dans une solution de PEO

Les polymères et les tensioactifs sont couramment associés dans les formulations industrielles de manière à tirer parti de leurs propriétés caractéristiques individuelles. Bien souvent, ces matériaux sont ajoutés dans des suspensions argileuses pour améliorer leurs propriétés colloïdales et rhéologiques. Prenons l'exemple des fluides de forage : la boue doit assurer la stabilité des parois forées, empêcher la venue de fluides provenant des nappes souterraines, limiter la filtration vers la paroi poreuse, permettre de remonter à la surface les déblais de la roche broyée par le trépan et assurer leur maintien en suspension lors de l'arrêt

des opérations de forage. Pour optimiser ces fonctions, il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance des propriétés rhéologiques du fluide et comprendre la nature des interactions entre les additifs et l'argile. Cela permet de bien adapter la composition du fluide et les paramètres d'écoulement aux conditions de forage [Cartalos *et al.* (1990) ; Caenn et Chillingar (1996)].

L'adsorption est un phénomène physique de fixation des constituants d'une phase liquide sur une surface solide. Dans le cas de l'adsorption de polymère par les surfaces de particules argileuses, les macromolécules s'adsorbent généralement par segments de chaînes [De Gennes (1987) ; Mongondry (2003)]. Les études d'adsorption montrent que les mécanismes qui gouvernent ce phénomène sont spécifiques à la nature de la macromolécule adsorbée, ainsi qu'à la nature de la particule adsorbante. De façon générale, les polymères s'adsorbent par des interactions de type Van Der Waals, électrostatiques, hydrophobes ou par la création de liaisons hydrogène [Israelachvili (1992) ; Tadros (2003)]. L'adsorption des polymères sur les surfaces d'argile conduit généralement à un système stérique stable ou à une floculation par ponts, ce qui a des conséquences sur la rhéologie et la stabilité du système [Chang *et al.* (1992)].

Choix et préparation des échantillons

Ici, pour éviter tout problème lié au vieillissement des suspensions de Laponite, nous reprenons le même protocole expérimental utilisé par [Weitz *et al.* (2003)]. L'eau utilisée pour préparer tous les échantillons est une eau déionisée. Son pH est ajusté à 9.5 – 10 au maximum par ajout de soude. La meilleure stabilité de la Laponite en terme de pH est comprise entre 9.5 – 10 [Lécolier (1998)]. Dans cette gamme, les dispersions de Laponite se tamponnent elles-mêmes mais la précaution de fixer le pH à 10 est nécessaire pour les faibles concentrations car, d'une part, le tampon est plus difficile, et d'autre part elles seront beaucoup plus sensibles à la dissolution du CO₂ qui diminue le pH [Thompson *et al.* (1992)]. Pour éviter cette variation de pH, les échantillons sont conservés dans des flacons étanches. Ainsi, les suspensions sont préparées en ajoutant doucement la poudre de Laponite dans l'eau. La solution est agitée pendant la dispersion puis pendant au moins une vingtaine de minutes à l'aide d'un agitateur magnétique afin d'avoir une bonne dispersion des particules. Une bonne dispersion de la Laponite peut être jugée atteinte lorsque la solution, initialement turbide, devient claire. Des suspensions de concentrations typiques de 1 à 2.25% en masse sont préparées. Ainsi, avec ses concentrations, aucun phénomène de vieillissement n'est observé pendant la durée des expériences réalisées.

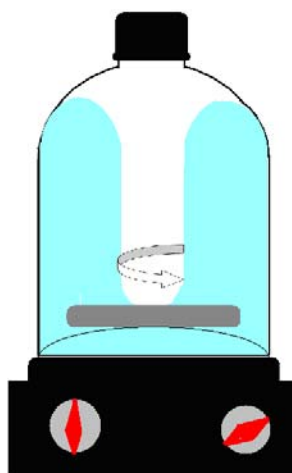


Fig. 10 : Représentation schématique de la dispersion de la Laponite dans l'eau à pH = 10

Les solutions de PEO sont, quant à elles, préparées en ajoutant de la poudre de PEO dans de l'eau déionisée. La solution est agitée pendant la dispersion puis pendant quelques jours à l'aide d'un agitateur. Des concentrations typiques de 0.22 à 1.5% en masse sont préparées.

Avant nos expériences, les solutions de Laponite et de polymère sont mélangées ensemble en ajoutant les actions de polymère au Laponite avec une seringue et en inclinant alors doucement le mélange dans les deux sens pour assurer le mélange complet. Ceci place donc les différentes concentrations de la Laponite et du PEO dans le mélange final, permettant à l'espace de phase d'être bien exploré. Toutes les mesures sont effectuées à la température ambiante. Plusieurs concentrations de PEO et de Laponite dans le mélange final ont été étudiées. Il faut cependant noter le fait que pour chaque concentration étudiée, le temps de mélange ainsi que celui qui s'est écoulé avant les mesures sont respectés afin de limiter l'effet de la vitesse d'adsorption sur la dynamique de la suspension avant tout cisaillement.

Références bibliographiques

B. Abou, D. Bonn, and J. Meunier. "Aging dynamics in a colloidal glass". *Phys. Rev. E*, 6402(2) 021510, (2001).

W. Banks, C.T. Greenwood, "Starch and its Components". Ed. Banks, Greenwood, Edinburg *Univ. Press*, (1975).

W. Banks, C.T. Greenwood, "The Conformation of Amylose in Dilute Solution". *Starch*, **23** 300 – 314, (1971).

D. Bonn, S. Tanase, B. Abou, H. Tanaka, and J. Meunier. "Laponite: Aging and shear rejuvenation of a colloidal glass". *Phys. Rev. Lett.*, **89**(1), 015701, (2002).

J.M.V Blanshard, "Starch Granules Structure and Function: A Physicochemical Approach. In: Critical Reports on Applied Chemistry. Starch: Properties and Potential". Ed. *Gilliard T. New-York*, **13**, 16-54, (1987).

J.M.V. Blanshard, "Starch: What Starch is, Structure of the Granule, Comparison Properties of Wheat, Corn and Potato". Seminar Practical Extrusion Workshop: Process conditions. *Nottingham University*, (1997).

A. Buléon, P. Colonna, V. Leloup, « Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales ». *Actualités des industries alimentaires et agro-alimentaires*, **107**, 515-532, (1990).

Caenn, R. and G. V. Chillingar, "Drilling fluids: State of the art" *J. Petrol. Sci. Eng.* **14**, 221-230 (1996).

U. Cartalos, P. Baylocq, J. Lecourtier and J.M. Piau, "Caractérisation rhéologique et modélisation structurale des systèmes argile-polymère" *Revue de l'institut français du pétrole* **52**, 285-297 (1990).

S. Cocard, J.F. Tassin, and T. Nicolai. "Dynamical mechanical properties of gelling colloidal disks". *J. Rheol.*, **44**(3), 585–594, (2000).

P. Colonna, C. Mercier, "Macromolecular Structure of Wrinkled and Smooth Pea Starch Components". *Carbohydr. Res.*, **126**, 233-247, (1984).

P.G. De Gennes, "Polymers at an interface; a simplified view". *Advances in Colloid and Interface Science* **27**, 189-209 (1987).

G. Dietler, C. Aubert, D. S. Cannel, and P. Wiltzius. "Gelation of colloidal silica". *Phys. Rev. Lett.*, **57**(24), 3117–3120, (1986).

E. Dickinson. "Structure and rheology of simulated gels formed from aggregated colloidal particules". *J. Colloid and Interface Sci.*, **225**(1), 2–15, (2000).

F. Duprat, D. Gallant, A. Guilbot, C. Mercier, J.P. Robin, «L'amidon ». In: Les polymères végétaux. Ed. Gauthier B.M. Villars, *Bordas*, 176-231, (1980).

D. French, "Organization of Starch Granules". In: *Starch: Chemistry and Technology*. 2nd Ed. Whistler R.L., BeMiller J.N., Paschall E.F., Academic press, *Orlando*, 184-274, (1984).

J. Israelachvili, "Intermolecular and surface forces" *Academic Press, London*, second edition (1992).

M. John, J. Schmidt, H. Kneifel, "Iodine Maltosaccharine Complexes: Relation between Chain Length and Colour". *Carbohydr. Res.*, **119**, 254-257, (1983).

R. G. Larson. "The structure and rheology of complex fluids". Oxford University Press, *oxford university press edition*, (1999).

P. Levitz, E. Lecolier, A. Mourchid, A. Delville, and S. Lyonnard. "Liquid-solid transition of Laponite suspensions at very low ionic strength: Long-range electrostatic stabilisation of anisotropic colloids". *Europhys. Lett.*, **49** :672–677, (2000).

E. Lécolier. « Suspensions aqueuses de particules colloïdales anisotropes et chargées : structure et dynamique ». *Thèse de Doctorat, Université d'Orléans*, (1998).

C. W. Macosko. Rheology : "Principles, Measurements and Applications". VCH Publishers, Inc, *Minneapolis*, vch publishers, inc edition, (1994).

C. Martin, F. Pignon, J.-M. Piau, A. Magnin, P. Lindner, and B. Cabane. "Dissociation of thixotropic clay gels". *Phys. Rev. E*, **66**, 021401, (2002).

C. Mercier, R. Charbonniere, D.G. Gallant, A. Guilbot, "Structural Modifications of Various Starches by Extrusion-Cooking with a Twin-Screw French Extruder". In: *Polysaccharides in Foods*, Ed. Blanshard J.M.V., Mitchell J.V., *Londres*, 153-170, (1979).

P. Mongondry, "Structure et comportement rhéologique des suspensions aqueuses de Laponite en présence de plusieurs additifs," *Thèse de Doctorat, Université du Maine - Le Mans* (2003).

B. S. Neumann and K. G. Sansom. "The rheological properties of dispersions of Laponite, a synthetic hectorite-like clay, in electrolyte solutions". *Clay Minerals*, **9** :231–243, (1971).

F. Pignon, J.M. Piau, and A. Magnin. "Structure and pertinent length scale of a discotic clay gel". *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4857, (1996).

J.P. Robin, C. Mercier, R. Charbonniere, A. Guilbot., "Lintnerized Starches. Gel Filtration and Enzymatic Studies of Insoluble Residues from Prolonged Acid Treatment of Potato Starch". *Cereal Chem.*, **51**, 389-406, (1974).

J.P. Robin, « Comportement du grain d'amidon à l'hydrolyse acide ménagée. Etude physico-chimique et enzymatique de la fraction insoluble. Contribution à la connaissance de la structure de l'amylopectine ». *Thèse, Université de Paris 6*, (1976).

S.G. Ring, K.J. I'Anson, V.J. Morris, "Static and Dynamic High Scattering Studies of Amylose Solutions". *Macromol.*, **18**, 182-188, (1985).

T.J. Schoh, "Carbohydrate Chemistry". *Ed. Pigman W.W., Wolf from M.L.*, Vol.**1**, Academic Press, New-York, p. 247-277, (1945).

T. Tadros, "Interaction forces between particles containing grafted or adsorbed polymer layers" *Adv. Coll. Int. Sci.* **104**, 191-226 (2003).

D. W. Thompson and J. T. Butterworth. "The nature of laponite and its aqueous dispersions". *Journal of Colloid and Interface Science*, **151**(1), 236–243, (1992).

J.M. Williams, "Starch and its Derivatives". *Ed. Radley J.A.*, Chapman and Hall, (1968).

R.L. Whistler, J.R. Daniel, "Molecular Structure of Starch". In: *Starch Chemistry and Technology*. **2nd** Ed. Whistler, BeMiller, Paschall, *Academic press, Orlando*, p. 153-182, (1984).

J. A. Yanez, E. Laarz, and L. Bergstrom. "Viscoelastic properties of particle gels". *J. Colloid and Interface Sci.*, **209**(1), 162–172, (1999).

H.F. Zobel, "Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review". *Starch*, **40**, 44-50, (1988).

3.

Techniques expérimentales

Les principales techniques de mesures rhéologiques sont présentées dans ce chapitre. Nous essayerons d'introduire les méthodes utilisées pour la caractérisation des systèmes étudiés dans le cadre de cette thèse. La première partie de ce chapitre présente les principes de base de rhéologie classique ainsi que les différentes cellules de cisaillement utilisées.

Dans la deuxième partie, nous allons présenter les principes de l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) appliquée à la rhéométrie. Le Spectromètre Imageur par Résonance Magnétique du LMSGC, mis en service en 1999, est un appareil de conception similaire aux appareils médicaux, mais entièrement dédié à l'étude des matériaux et des problématiques du génie civil, ce qui constitue une situation tout à fait originale en France. Il offre, sur certains échantillons, un moyen de mesurer de manière non perturbatrice des informations généralement difficiles à obtenir via d'autres méthodes (par exemple : répartition d'un liquide dans un milieu poreux, champ de vitesse dans un objet en déformation ou un fluide en écoulement), jetant ainsi sur certaines expériences 'traditionnelles' un éclairage nouveau.

Cette technique de rhéométrie locale par IRM associée à la rhéologie classique permettra ainsi une description locale de la loi de comportement à partir des profils de vitesse et de concentration.

3.1 Rhéométrie classique ou macroscopique

La caractérisation de l'écoulement dans les fluides complexes se fait généralement avec des rhéomètres rotatifs. De tels appareils sont constitués d'un axe de rotation lié à un moteur qui peut être soit à vitesse imposée, soit à couple imposé et d'une cellule de mesure. La cellule est composée d'une partie fixe (stator) et d'une partie mobile (rotor). Ainsi, le fluide à étudier est alors confiné dans l'espace entre le rotor et le stator appelé communément gap ou entrefer. Différentes cellules peuvent être utilisées selon la géométrie de l'écoulement souhaitée. Les principales cellules utilisées sont la cellule de Couette qui permet de réaliser des écoulements cylindriques de type Couette, la cellule plan-plan et le cône – plan.

Dans le cadre de cette thèse, deux rhéomètres à contraintes imposées dotés de capteurs de contraintes normales ont été utilisés. Un rhéomètre de type *C-VOR 200* de Bholin, conçu pour les suspensions et matériaux pâteux, a été utilisé pour l'étude de nos suspensions concentrées. Ce rhéomètre nous a surtout permis de réaliser des mesures originales comme la quantification de la dilatance sous cisaillement de la suspension de fécule de maïs. Par contre, pour les systèmes très « liquides » comme la dispersion de Laponite dans la solution de PEO, un rhéomètre de type *STRESS TECH* est utilisé.

3.1.1 Ecoulement de Couette entre deux cylindres coaxiaux

L'écoulement de Couette est généré par la rotation de l'un des deux cylindres concentriques. Dans ce qui suit, nous considérons que le cylindre intérieur de rayon r_1 et de hauteur H constitue le rotor et le cylindre extérieur (rayon r_2), le stator. L'avantage de cette géométrie reste une mise en place très aisée des matériaux à étudier surtout s'il s'agit de matériaux très liquides. Cependant, dans certains cas, comme par exemple pour l'étude de matériaux granulaires ou pâteux, à la place du cylindre intérieur, un croisillon est souvent utilisé. Ce dispositif permet ainsi d'éviter tout glissement du matériau à l'interface de la géométrie en créant un cylindre intérieur fictif avec une rugosité de la taille des particules en suspension [Coussot et Ancey (1999)].

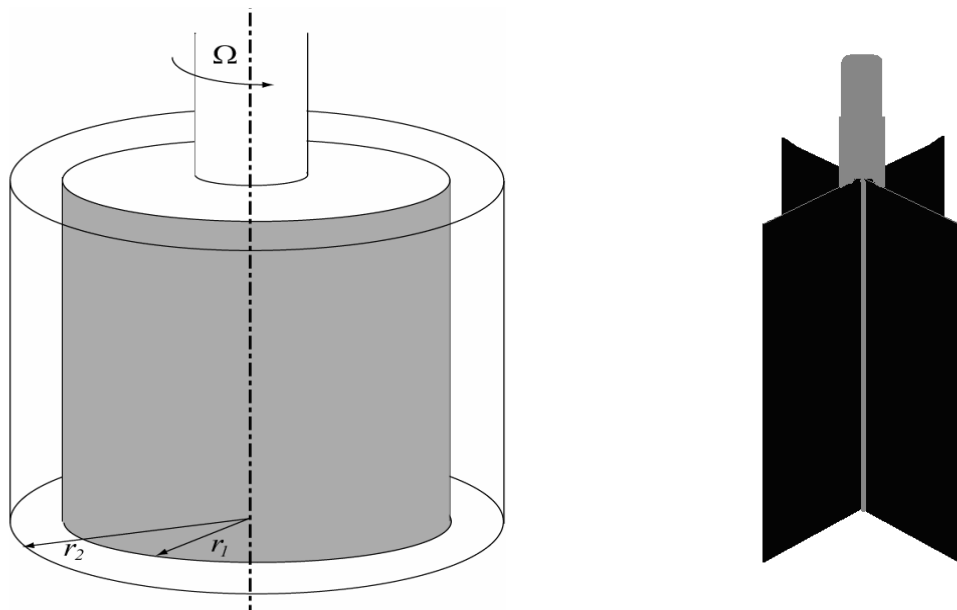


Fig. 1 : (a) Géométrie de Couette cylindrique (b) cas où le cylindre intérieur est un croisillon

L'écoulement, considéré comme celui de Couette, est généré par la rotation du cylindre intérieur (le cylindre extérieur étant fixe). Ainsi, avec cette géométrie, comme nous l'avons montré dans le chapitre 1, la contrainte et le taux de cisaillement restent non homogènes dans l'entrefer : ces grandeurs dépendent très fortement de la position du fluide dans l'entrefer. La contrainte de cisaillement est donnée par :

$$\sigma = \frac{C}{2\pi H r^2} \quad (3.1)$$

Elle est inversement proportionnelle au carré du rayon dans l'entrefer. Cependant, lorsque les dimensions de cette géométrie sont telles que $r_2 - r_1 \ll r_1$ c'est-à-dire lorsque l'entrefer peut être considéré comme mince, la contrainte et le taux de cisaillement peuvent être estimés à

$$\sigma \approx \frac{C}{2\pi H r_1^2} \quad \dot{\gamma} \approx \frac{2\pi\Omega r_2}{r_2 - r_1} \quad (3.2)$$

où C représente le couple appliqué et Ω la vitesse de rotation du cylindre intérieur.

3.1.2 Ecoulement à disques parallèles ou plan-plan

Dans une telle géométrie, le matériau est confiné entre deux disques circulaires de même rayons R , écartés d'une distance h (gap ou entrefer) et dont les centres sont alignés sur un même axe. Le disque inférieur étant fixe, l'écoulement est généré dans cette géométrie par la rotation du disque supérieur.

Vu la symétrie de révolution, dans le cas d'un écoulement laminaire, le bilan radial des équations du mouvement, montre que l'écoulement généré entre les disques ne peut pas être purement azimuthal avec un champ de vitesse de la forme $\vec{v} = r\Omega(z)\vec{e}_\theta$. Ainsi, lorsque l'écoulement est assez lent c'est-à-dire lorsque les effets inertiels sont négligeables, la contrainte et le taux de cisaillement s'expriment, pour $r = R$:

$$\sigma = \frac{3C}{2\pi R^3} \quad \dot{\gamma} = \frac{2\pi\Omega R}{h} \quad (3.3)$$

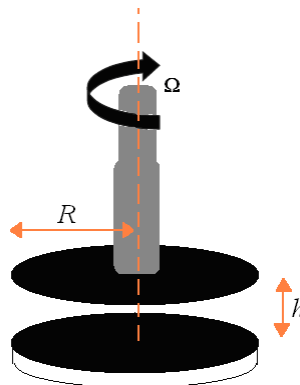


Fig. 2 : Géométrie à disques parallèles ou plan-plan

Cependant, l'examen des corrections apportées par ces effets inertiels en termes d'écoulements secondaires est parfois nécessaire. Ceci reste malgré tout un problème assez complexe dans sa généralité puisque d'une part on ne dispose pas de lois de comportement

simples si l'écoulement n'est pas viscosimétrique et d'autre part, la tension de surface air – fluide (sur les bords latéraux) est souvent supposée négligée. Outre ces considérations, le système plan – pan permet d'effectuer des mesures précises des contraintes normales et plus précisément de la différence $N_1 - N_2$. Ainsi, à partir de la composante radiale de l'équation du mouvement, cette différence est donnée par :

$$[N_1 - N_2]_{(\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_R)} = \frac{F_z}{\pi R^2} \left(2 + \frac{d \ln F_z}{d \ln \dot{\gamma}_R} \right) \quad (3.4)$$

Un avantage de ce système est la facilité d'ajustement du cisaillement (Ω et h) et le fait que l'éjection de l'échantillon de la périphérie des disques se produit sous des gradients de cisaillement plus élevés qu'en cône plan

3.1.3 Géométrie cône plan

Dans une telle géométrie, l'écoulement est généré par la rotation d'un cône créant un champ de vitesse de la forme $\vec{v} = v(z)\vec{e}_\theta$. Le profil de vitesse étant linéaire lorsque l'angle θ est faible, le cisaillement peut être considéré comme constant dans l'entrefer. Dans ces conditions, le taux de cisaillement est alors donné par :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\tan \theta} \quad (3.5)$$

Comme dans le plan-plan, la contrainte de cisaillement est donnée dans cette géométrie par :

$$\sigma = \frac{3C}{2\pi R^3} \quad (3.6)$$

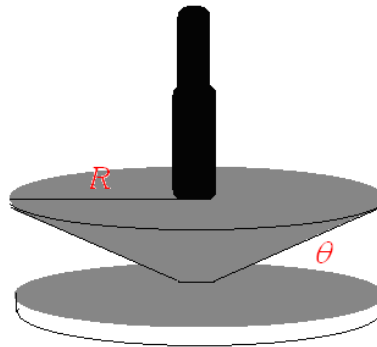


Fig. 3 : Géométrie cône plan

Pour un fluide purement visqueux, une solution exacte des équations de Stokes est un écoulement est azimuthal. Dans ces conditions, les différences de contraintes normales qui représentent l'anisotropie restent nulles et on a $N_1 = N_2 = 0$. Cependant, pour des fluides viscoélastiques ou les granulaires, il en est différemment puisque des contraintes normales à l'écoulement peuvent se développer. Dans une géométrie cône plan, les instabilités dues à l'anisotropie au sein du fluide provoquent des forces normales F_z qui s'exercent sur le cône et la première différence de contraintes normales est donnée par :

$$N_1 = \frac{2F_z}{\pi R^2} \quad (3.7)$$

Une géométrie cône plan permet donc de mesurer la première différence de contraintes normales. Cependant, si on tient compte des effets inertiels qui tendent à faire rapprocher le cône et le plan l'un de l'autre, des termes correctifs ont été apportés sur N_1 . Ceci contribue à développer des forces normales négatives qui sont données par [Macosko (1994)] :

$$[F_z]_{inertie} = -0.075\pi\rho\Omega^2 R^4 \quad (3.8)$$

où ρ la masse volumique du fluide. D'où le terme correctif sur N_1 :

$$N_1 = \frac{2F_z}{\pi R^2} - 0.15\rho\Omega^2 R^2 \quad (3.9)$$

Ainsi, en utilisant conjointement une géométrie plan-plan et cône plan, nous pouvons en principe mesurer les différences de contraintes normales N_1 et N_2 . Habituellement, la seconde différence des contraintes normales représente environ un quart de la première différence des contraintes normales. Elle est par ailleurs de signe opposé. Vu la difficulté d'accéder de N_2 et son faible intérêt pratique, on s'intéressera dans le cadre de cette thèse surtout à N_1 .

3.1.4 Rhéométrie : précautions expérimentales

L'étude expérimentale du comportement rhéologique des fluides complexes et en particulier leurs aspects non linéaires nécessite souvent des précautions très importantes quant à la réalisation expérimentale des mesures. Par exemple, le temps de réponse de l'appareillage peut particulièrement changer ces mesures. En effets, l'inertie de l'appareil liée à la mise en mouvement de l'ensemble de la partie mécanique mobile du dispositif expérimental, contribue aux effets instationnaires. En plus de ce temps caractéristique de l'appareillage, un autre temps caractéristique lié à la mise en écoulement du fluide est à prendre en considération. En effet, l'inertie du fluide est associée au temps caractéristique d'établissement de l'écoulement.

- Inertie de l'appareillage

En rhéométrie, deux types de rhéomètres sont disponibles. Ces rhéomètres se distinguent selon leur mode de fonctionnement. En effet, les rhéomètres à contrainte imposée comme l'indique leur nom, imposent effectivement le couple sur l'axe et mesurent un taux de cisaillement ou le déplacement angulaire. La deuxième famille de rhéomètres, dits à vitesse imposée, fonctionne en imposant une vitesse ou une déformation et mesure un couple. Dans les deux cas, des problèmes liés à l'inertie du mobile du dispositif rotatif peuvent être observés surtout lorsqu'un saut brutal de contrainte ou de la vitesse leur est demandé. Généralement, ce type d'inertie est bien pris en compte par les constructeurs selon le mode de fonctionnement du rhéomètre. Par exemple, pour les rhéomètres à vitesse imposée, c'est une boucle de rétroaction qui permet la mise en mouvement du mobile. Par contre, pour un moteur à couple imposé, l'évaluation des effets inertiels peut être faite à partir de la relation :

$$I \frac{\partial \Omega}{\partial t} = C_{\text{appliqué}} - C_{\text{effectif}} \quad (3.10)$$

où I le moment d'inertie du mobile, Ω la vitesse de rotation et C_i respectivement les couples appliqué et effectivement mesuré

- Inertie du fluide

L'inertie du fluide traduit la mise en mouvement du liquide (Figure 7). Prenons l'exemple d'un fluide de densité ρ et de viscosité η mis en mouvement dans un écoulement de cisaillement simple : le fluide est initialement au repos et le plan supérieur est brusquement mis en mouvement à une vitesse constante V .

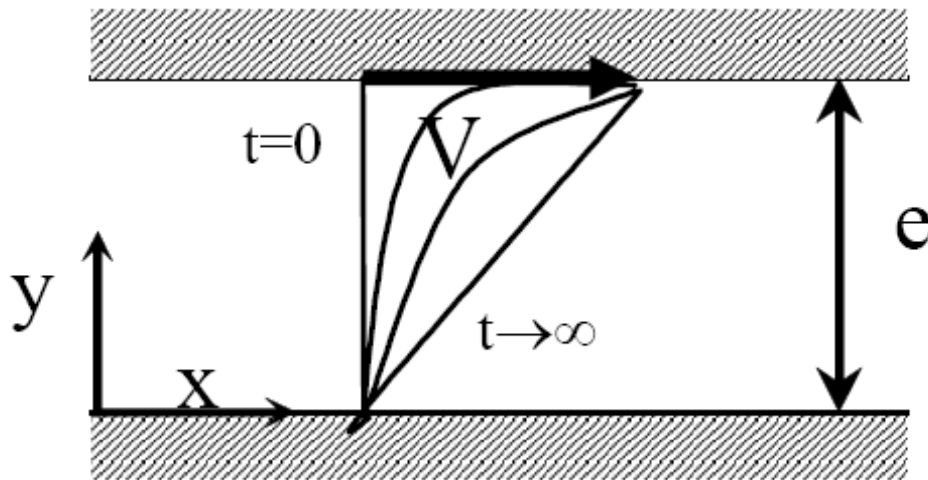


Fig. 4 : Mise en mouvement brusque d'un fluide Newtonien

La résolution de l'équation du mouvement permet de définir un temps caractéristique associé à l'établissement de l'écoulement entre les plans. Ce temps qui peut être donné par $\tau \approx \rho e^2 / \eta$ est par exemple d'une seconde pour de l'eau mise en mouvement entre deux plans distants de 1 mm. Ceci dit, il serait inutile par exemple de chercher à caractériser les propriétés de l'eau en oscillation à une fréquence supérieure à 1 Hz. Cependant, des méthodes de correction existent dans l'ensemble des géométries standard [Böhm et Stenger (1990) ; Aschoff et al (1993)]. Nous pouvons aussi remarquer que les effets d'inertie du fluide sont inexistantes pour les matériaux solides (viscosité infinie) et que l'étude de matériaux peu visqueux doit être réalisée en géométrie de très faible entrefer, ce qui améliore par ailleurs la gamme de sensibilité de l'appareillage en terme de gradient de vitesse. Notons également que ce temps caractéristique décroît rapidement en fonction de l'entrefer utilisé. Pour une estimation de ce temps en géométrie à entrefer non constant (cône – plan notamment), on choisira l'entrefer le plus grand, à l'extrémité de la géométrie de mesure.

On peut remarquer que les deux temps inertiels de la mise en mouvement du fluide et de la mise en mouvement de la partie mobile de l'appareil ont des propriétés physiques communes. En effet, ils sont tous deux inversement proportionnels à la viscosité et augmentent avec l'entrefer de mesure. Nous voyons donc que les temps inertiels sont d'autant plus courts que la viscosité du fluide est élevée et que l'entrefer de mesure est petit.

Bien entendu, il est dans tous les cas préférable de ne pas avoir à corriger les effets d'inertie, et que leur influence sur la mesure expérimentale soit donc négligeable (ce qui revient à négliger les effets d'inertie d'appareil). Les propriétés de la géométrie idéale sont

une faible inertie (petit diamètre) et un entrefer étroit. Cependant, ce choix n'est pas indépendant du matériau testé et des temps caractéristiques que l'on cherche à mesurer.

3.2 Rhéométrie locale par IRM

L'Imagerie par Résonance Magnétique Nucléaire (IRM) est devenue une technique de diagnostic de première importance en médecine clinique avec un accroissement permanent des applications dû en grande partie aux progrès dans la qualité des images et la rapidité de leur obtention. L'universalité du phénomène de résonance magnétique est bien connue des chimistes et des physiciens. En associant d'autres types d'information aux images, de nouvelles applications ont pu être développées, comme l'angiographie par résonance magnétique, la spectroscopie locale et l'imagerie spectroscopique, ainsi que l'IRM du fonctionnement du cerveau basée sur l'observation des changements dans la circulation du sang cérébral. La croissance des applications non médicales de l'IRM paraît lente devant celle de l'IRM médicale. Ce décalage est dû aux difficultés techniques dans la conception de matériels spécifiques, au vaste domaine des applications et au caractère particulier de chacune d'elles (qui compliquent la standardisation de l'équipement) ainsi qu'au coût élevé de cet équipement. La lenteur de sa croissance provient également de la nature particulière de l'IRM, qui consiste à imposer une localisation spatiale à une technique spectroscopique chimiquement et physiquement sensible. En analyse chimique, les domaines de l'imagerie et de la spectroscopie ne sont pas étroitement reliés, sauf peut-être pour les analyses de surface. L'IRM, quant à elle, fournit à la fois une technique d'imagerie et une sonde locale des propriétés spectroscopiques à l'intérieur d'un échantillon.

3.2.1 Généralité

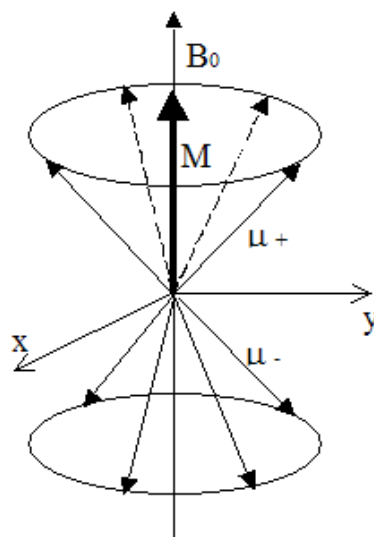
Dans le domaine de l'analyse chimique et spectroscopique, l'analyste doit habituellement caractériser globalement un échantillon considéré comme homogène, qui peut être lui-même extrait d'un échantillon hétérogène plus grand. On suppose souvent que l'information recueillie dans une fraction de l'échantillon caractérise sans distinction la totalité de l'échantillon. Cette démarche s'applique à la majorité des analyses chimiques. La caractérisation sans altération d'échantillons hétérogènes ou d'échantillons subissant des modifications rapides d'état physique ou chimique est plus problématique. Mis à part la technique de découpe de l'échantillon, suivie de l'analyse de chacun des morceaux, peu de méthodes d'analyse permettent d'étudier les hétérogénéités chimiques ou morphologiques internes d'échantillons massifs. La tomographie à partir d'images par rayons X traitées par ordinateur, l'holographie et les ultrasons peuvent localiser des défauts physiques, mais ces techniques ne conviennent pas pour des matériaux organiques et fournissent peu d'informations sur l'état chimique ou physique des échantillons. L'IRM est une méthode permettant la caractérisation chimique et/ou physique de régions localisées à l'intérieur d'échantillons sans les altérer. Elle apporte à la fois les avantages et les inconvénients de la spectroscopie RMN. Du point de vue de la résolution, cette technique peut être considérée comme de la microscopie [Callaghan (1991)], quoiqu'il soit plus correct de la considérer comme de la tomographie [Ackerman et al. (1992)] du fait de son aptitude à sonder en profondeur l'intérieur d'un échantillon. L'IRM a, seule, l'aptitude à analyser des objets hétérogènes à la fois du point de vue physique macroscopique (défauts), physique microscopique (mouvement moléculaire) et chimique. Son aspect le plus prometteur est peut-être son aptitude à caractériser des processus physiques et chimiques d'une manière non intrusive au cours du temps. Alors que l'instrumentation analytique est du ressort le plus

souvent soit de la microscopie, soit de la spectroscopie, la particularité de l'IRM, qui associe ces deux aspects, n'a pas encore été pleinement appréciée à sa juste valeur.

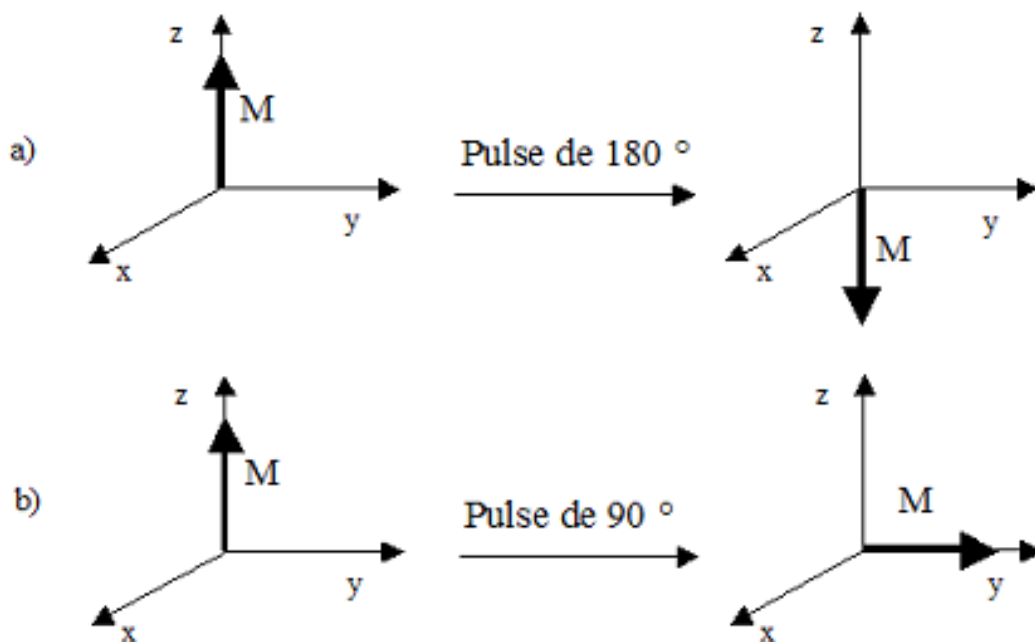
Une image RMN consiste en un ensemble uni-, bi- ou tridimensionnel, dans lequel chaque élément de l'ensemble est la réponse RMN particulière de ce point observée à l'endroit qu'il occupe dans l'échantillon. Le cas le plus simple se rencontre lorsque la réponse correspond à l'intensité du signal local d'un isotope particulier à la RMN, tel que le proton ^1H . Cependant, pour des séquences d'impulsion RMN particulières, la réponse peut apporter d'autres informations, telles que le spectre à haute résolution, la forme de raie, un ou plusieurs temps de relaxation, la vitesse d'écoulement ou certaines combinaisons de paramètres. L'image possède d'une part une composante de codage spatial qui caractérise les dimensions, la résolution, le rapport global signal sur bruit (S/B) et le temps d'acquisition des données. L'opérateur agit dans une large mesure sur cette composante. L'image possède également une composante contraste quelque peu ajustable qui peut elle aussi apporter certaines informations. Les grandes possibilités de l'IRM se situent dans le vaste éventail de paramètres qui permettent d'explorer un large domaine de propriétés physiques et chimiques associées à la composante contraste. Dans l'idéal, l'image RMN est établie de façon à représenter la répartition spatiale d'une propriété choisie. Mais, souvent, les propriétés auxquelles on s'intéresse altèrent ou même dominent le processus d'encodage spatial et d'acquisition de données.

3.2.2 Principe de fonctionnement

La résonance magnétique nucléaire (RMN) a été découverte en 1946 suite aux nombreux progrès réalisés dans différents domaines tels que l'électronique ou la production de radio fréquences. Elle consiste à détecter les variations de l'aimantation des noyaux d'une certaine substance sous l'action d'un champ magnétique extrêmement puissant et d'une onde électromagnétique excitatrice. Une population N de noyaux atomiques placés dans un champ magnétique B_0 constitue un véritable oscillateur de fréquence propre ω_0 . Lorsque cet oscillateur est soumis à l'action d'une onde électromagnétique, il absorbe son énergie puis la dissipe par relaxation. Si la fréquence de l'onde est égale à ω_0 alors l'absorption de l'énergie sera maximale. La relaxation rend ce phénomène observable et permet de l'étudier. Deux modèles, le modèle classique et le modèle quantique, permettent de décrire la résonance magnétique nucléaire. Le modèle quantique est une description au niveau atomique en opposition avec le modèle classique qui propose une vision plus globale du phénomène. Seule la description classique sera abordée ici afin de décrire les bases de la RMN. Le noyau d'un atome possède un moment magnétique \mathbf{m} qui placé dans un champ magnétique \mathbf{B}_0 est soumis à un couple \mathbf{m} . Les équations de mécanique classique permettent de prévoir le mouvement du vecteur \mathbf{m} . Celui-ci a un mouvement de rotation dont le vecteur rotation ω_0 est parallèle au champ \mathbf{B}_0 . Ce mouvement est appelé mouvement de précession de Larmor à la vitesse ω_0 (ou à la fréquence ν_0). Des noyaux identiques tournent à la même vitesse et dans le même sens. Leur vecteur \mathbf{m} peuvent prendre deux orientations différentes $m = \pm 1/2$ (pour ^1H , ^{19}F et ^{13}C) les autres étant interdites. Le moment magnétique macroscopique \mathbf{M} est la somme de tous les moments élémentaires. Lorsque l'on applique un champ \mathbf{B}_1 perpendiculaire à \mathbf{B}_0 , le moment magnétique \mathbf{M} va s'incliner et tourner autour de \mathbf{B}_0 . Après l'arrêt de l'oscillation de \mathbf{B}_1 , le moment magnétique va rejoindre sa position initiale.

Fig. 5 : Mouvement du moment magnétique élémentaire dans un champ B_0

Le basculement du moment magnétique nucléaire par rapport à sa position initiale est habituellement quantifié par l'angle parcouru plutôt que par l'énergie transférée nécessaire à ce basculement. Cet angle est proportionnel à l'intensité de l'onde et à la durée de son émission. Les intensités utilisées en RMN du solide (très intense) permettent des durées d'émission très brèves, de l'ordre de quelques microsecondes. Il s'agit alors d'impulsions de radiofréquence, parfois aussi appelées impulsions d'excitation. Ainsi, on parle d'impulsions de 30° , 90° ou 180° , selon que, à la fin de l'impulsion, l'aimantation a été basculée de 30° , 90° ou 180° . On utilise le plus souvent des impulsions de 90° ou de 180° . Le signal RMN enregistré est la variation de l'aimantation lors de son retour à l'équilibre qui s'effectue selon une évolution complexe. Ainsi, pour mieux décrire ce retour à l'équilibre, deux composantes de l'aimantation nucléaire sont définies dans un repère comme l'indique la Fig. 6

Fig. 6 : Exemples d'impulsions RMN : a) Impulsion de 180° ; b) Impulsion de 90°

Ainsi, à chaque instant de son évolution, \mathbf{M} peut être décrit par sa projection sur la direction de \mathbf{B}_0 (composante longitudinale M_z) et sur sa direction perpendiculaire (composante transversale M_{xy})

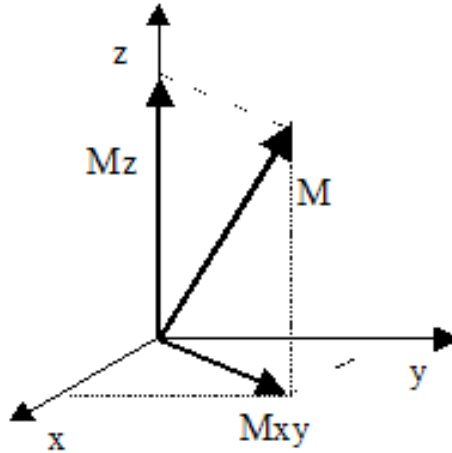


Fig. 7 : Décomposition du vecteur \mathbf{M} en ses composantes longitudinale et transversale

A l'équilibre, M_{xy} est nulle et M_z a une valeur maximale M_0 . Après une impulsion de 90° , la composante longitudinale est nulle et la composante transversale est maximale. Le retour à l'équilibre à partir de cette position peut être décomposé en deux mouvements élémentaires dits de précession et de relaxation.

3.2.3 La Relaxation de l'aimantation nucléaire

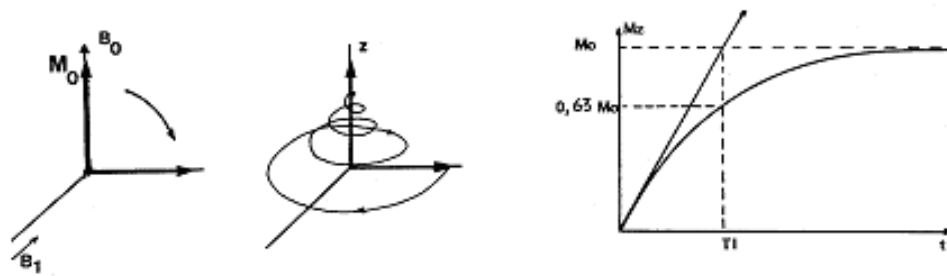
Elle représente le retour à la position d'équilibre. Ce retour correspond à la disparition de l'aimantation transversale et à la récupération de l'aimantation longitudinale. Deux caractéristiques sont donc définies : l'une pour la récupération de l'aimantation longitudinale, l'autre pour la disparition de l'aimantation transversale.

Temps de relaxation longitudinale T_1 (spin – réseau)

Après l'impulsion de radiofréquence, l'aimantation longitudinale retourne vers sa valeur d'équilibre. On montre que la vitesse de retour dM_z / dt de l'aimantation longitudinale est, à chaque instant, proportionnelle à la différence entre l'aimantation longitudinale $M_z(t)$ et sa valeur d'équilibre M_0 . Le coefficient de proportionnalité a une dimension d'un temps et s'exprime par $1/T_1$. Le retour de M_z à sa valeur de départ M_0 est exponentiel :

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-t/T_1})$$

Cette relaxation longitudinale dite relaxation T_1 ou encore relaxation « spin – réseau » correspond au retour à l'équilibre énergétique du système après l'excitation. La constante de temps T_1 caractérise en quelque sorte un freinage.

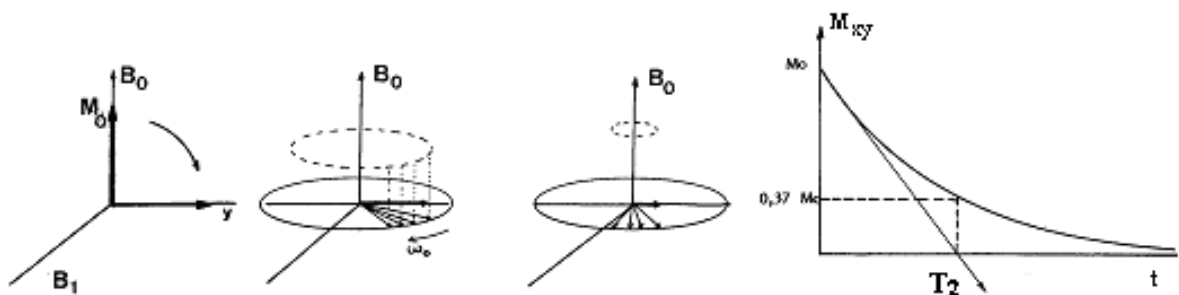
Fig. 8: Relaxation longitudinale après une impulsion de 90°

Cette relation montre que si le temps T_1 est court la vitesse de retour de l'aimantation est grande, ce qui signifie que l'aimantation longitudinale revient rapidement vers sa position d'équilibre, alors qu'un temps T_1 long signifie à l'inverse un retour lent vers la position d'équilibre. Comme T_1 est un temps caractéristique d'échange entre les molécules et le réseau, il est fonction de la dynamique moléculaire. L'évolution du T_1 permet dès lors d'identifier les caractéristiques du mouvement.

La constante de temps T_1 dépend en fait de la mobilité des atomes d'hydrogène. T_1 sera d'autant plus court que ces hydrogènes seront liés à de grosses molécules, le temps de relaxation T_1 de l'eau pure pour l'hydrogène est d'environ 3 s. Celui de l'eau en solution est de l'ordre de 1 à 2 s, celui de l'eau dans les tissus est de l'ordre de 0,5 s.

Temps de relaxation transversale T_2 (spin – spin)

A l'équilibre, l'aimantation transversale est nulle, puisque l'aimantation est strictement parallèle au champ magnétique. Dès la fin d'une impulsion de 90° , l'aimantation transversale commence à décroître. La décroissance est d'abord rapide puis d'autant plus lente que l'aimantation transversale diminue. Plus précisément, la vitesse de décroissance, notée dM_{xy}/dt est, à chaque instant, proportionnelle à l'intensité de l'aimantation transversale $M_{xy}(t)$. Le retour de M_{xy} vers 0 est exponentiel $M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2}$.

Fig. 9 : Relaxation transversale après une impulsion de 90°

Cette décroissance de la composante transversale se fait en général plus vite que ne le veut le simple retour à l'équilibre de la composante longitudinale. Cette relaxation transversale T_2 ou relaxation « spin – spin » est en fait due à la désynchronisation des

aimantations élémentaires dans leur mouvement autour du champ \mathbf{B}_0 , désynchronisation qui est liée aux interactions entre les aimantations nucléaires de noyaux voisins. Ces interactions créent des modifications locales du champ magnétique, et sont responsables de ces déphasages qui vont détruire la composante transversale.

Ce temps de relaxation T_2 est toujours inférieur au temps de relaxation T_1 . Il dépend lui aussi de la mobilité des atomes ou des molécules sur lesquelles ces atomes d'hydrogène sont engagés. Le temps de relaxation T_2 de l'eau pure est de 3 s. Le temps de relaxation T_2 dans les tissus est de l'ordre de 50 ms.

3.2.4 Vélodimétrie par IRM

En raison de l'impossibilité de localiser précisément les ondes radio – fréquences (RF), la localisation de l'aimantation en IRM est réalisée en faisant varier spatialement l'intensité du champ magnétique statique (gradient). La fréquence de résonance des spins dépend alors de la position. On y associe l'espace des fréquences spatiales ou plan de Fourier qui est parcouru à l'aide des gradients pour obtenir l'information nécessaire à la reconstruction de l'image. Le principe de base de la localisation est rappelé ainsi que différentes techniques de parcours du plan de Fourier. Cette partie introduit les notations et termes classiques de l'IRM.

3.2.4.1 Gradients et plan de Fourier ou espace des \vec{k}

Le gradient de la composante longitudinale du champ magnétique utilisé en IRM pour la localisation du signal est noté $\vec{G} = \vec{\nabla} B_z$. Ce gradient, appliqué selon une direction de l'espace impose une variation de la composante longitudinale du champ magnétique. A la position \vec{r} cette composante est donnée par :

$$B_z = B_0 + \vec{G} \cdot \vec{r}$$

Cette variation spatiale de l'intensité du champ permet une variation associée à la fréquence de résonance des spins et une fréquence de résonance différente est alors affectée à chaque position.

Ainsi, pour une distribution d'aimantation dépendant de la position $m(\vec{r})$, le signal observé peut être donné par la relation

$$S(\vec{k}) = K \sin(\alpha) \int_V m(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) dV$$

où $\vec{k}(t) = \gamma \int_0^t \vec{G}(\tau) d\tau$ le vecteur caractéristique de l'espace de Fourier pour lequel l'origine

coïncide avec l'impulsion RF basculant l'aimantation (τ la durée de basculement du moment magnétique lorsqu'un champ B_1 est appliqué) et α l'angle de mutation $\alpha = \gamma B_1 \tau$. Cette expression exprimée dans le repère tournant et elle reste valable lorsque les effets liés à la relaxation sont négligés. Cette relation résume parfaitement le principe de la localisation en IRM. Cette somme sur tout le volume de l'aimantation est la transformée de Fourier de la distribution spatiale d'aimantation. En possédant assez d'informations sur la valeur de S en

diverses positions dans l'espace des k , la distribution spatiale de l'aimantation $m(\vec{r})$ peut être connue par simple transformée de Fourier.

3.2.4.2 Exemples de séquences : spin écho et écho de gradient

Une séquence d'imagerie est le chronogramme qui décrit la chronologie des impulsions RF nécessaires au basculement de l'aimantation dans le plan transverse et des gradients permettant la localisation.

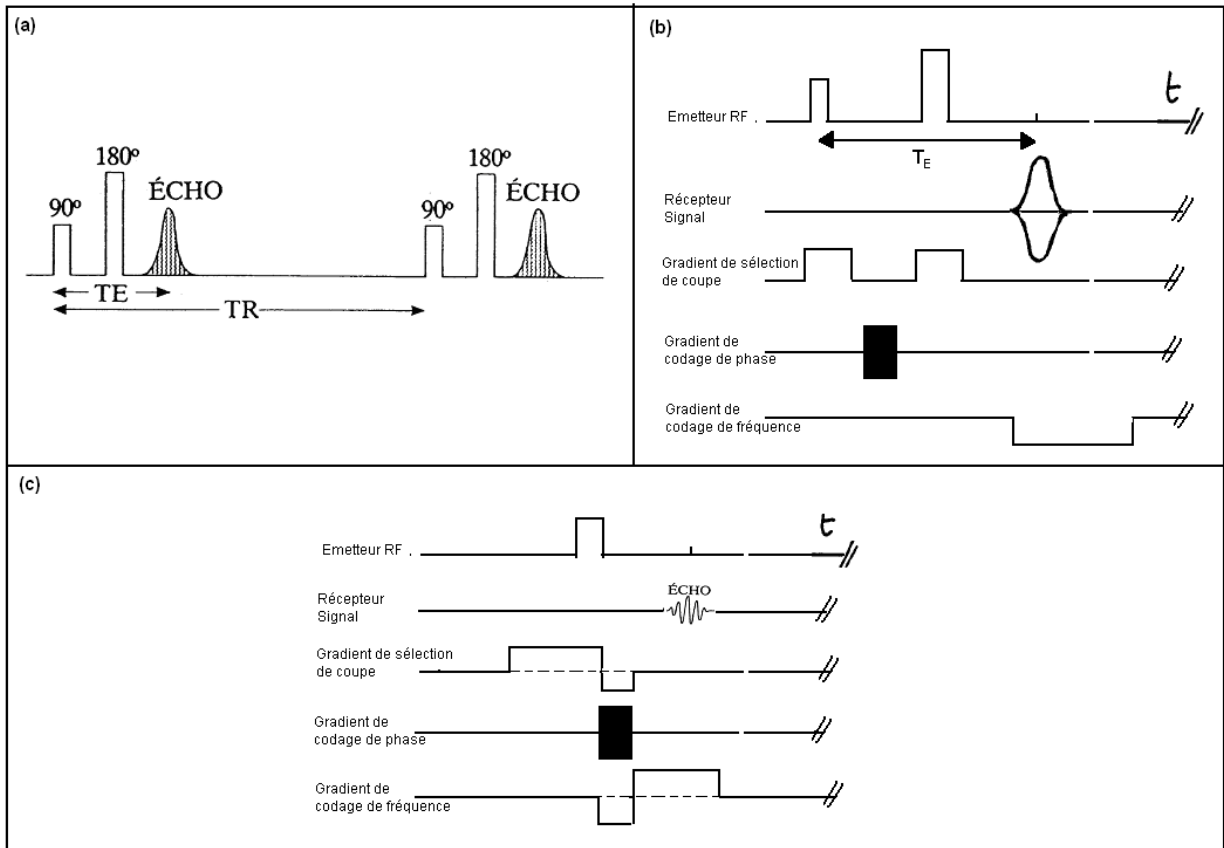


Fig. 10 : (a) La séquence de SPIN-ÉCHO est définie par deux paramètres de séquence : le temps de répétition (TR) qui sépare deux excitations à 90° successives, et le temps d'écho (TE) qui sépare l'excitation de la mesure de l'écho. (b) Représentation schématique de la séquence Spin – écho. (c) Représentation schématique de la séquence d'écho de gradient : l'écho est produit par l'inversion du gradient de lecture.

La séquence de spin écho est définie par deux paramètres de séquence : le temps de répétition, qui sépare deux excitations successives de 90° dans le même plan et le temps d'écho qui sépare le 90° de l'enregistrement de l'écho (Fig.16). Ce temps d'écho est égal à deux fois le temps qui sépare le 90° du 180°. Ces deux paramètres ont un rôle tout à fait primordial sur le contraste des images, en fonction des paramètres intrinsèques ρ (densité d'hydrogène), T_1 , T_2 .

En revanche, un écho de signal RMN peut être obtenu à distance de l'excitation à 90°, en appliquant le gradient de lecture dans un sens pendant un temps donné τ , puis en

l'inversant ensuite. On observe alors au bout du temps 2τ , un écho, qu'on appellera un écho de gradient, et dont l'amplitude suit la décroissance en T_2 de l'aimantation transversale. L'obtention de cet écho de gradient permet de faire l'économie d'une impulsion à 180° , mais ne permet pas alors de s'affranchir des effets de l'inhomogénéité du champ principal sur la mesure du signal RMN. Pour ce qui concerne les images pondérées en T_1 cela est sans conséquence. Par contre, sur les images pondérées en T_2 , on aura non plus un contraste en T_2 . L'intérêt de ces séquences en écho de gradient, qui ont permis les développements en imagerie rapide et en imagerie 3D, est de pouvoir utiliser pour l'excitation des impulsions dont l'angle est largement inférieur à 90° .

La séquence de spin écho permet de s'affranchir des inhomogénéités du champ B_0 , mais elle nécessite deux impulsions sélectives 90° et 180° en présence du gradient de sélection de tranche, ce qui limite la durée minimum du temps d'écho. L'impulsion à 90° dans la séquence de spin écho annule la composante longitudinale ce qui ne permet pas d'utiliser des temps de répétition suffisamment courts. Le contraste est variable en fonction du choix du temps de répétition et du temps d'écho.

La séquence en écho de gradient, par contre, est sensible aux inhomogénéités de champ B_0 . Cette séquence peut poser problème s'il existe au voisinage du plan de coupe du matériel métallique et à fortiori ferromagnétique. Cette séquence ne nécessite qu'une impulsion sélective, ce qui permet des temps d'écho plus courts. Elle permet surtout d'utiliser des angles d'excitation petits, qui n'annulent pas la composante longitudinale et autorisent donc des temps de répétition très courts, permettant l'accès à l'imagerie rapide. Le contraste est variable, en fonction du temps de répétition et du temps d'écho, mais aussi en fonction de l'angle de basculement α .

3.2.5 Dispositif expérimental

Les expériences ont été conduites sur l'IRM Bruker Biospec 24/80 DBX. Il possède un aimant vertical (Magnex Scientific) de 0.5 T, soit 21 MHz en proton, accueille dans son antenne en cage d'oiseau des échantillons jusqu'à 20 cm de diamètre, et peut délivrer des gradients de 5 G cm^{-1} avec un temps de montée de 500 μs . Il est équipé d'un rhéomètre à vitesse imposée insérable dans l'appareil. Ce rhéomètre dispose des principales géométries qui permettent, outre les mesures de rhéologie proprement dites, de mettre également des échantillons solides en rotation. Dans le cadre de cette thèse, une géométrie de Couette est utilisée.

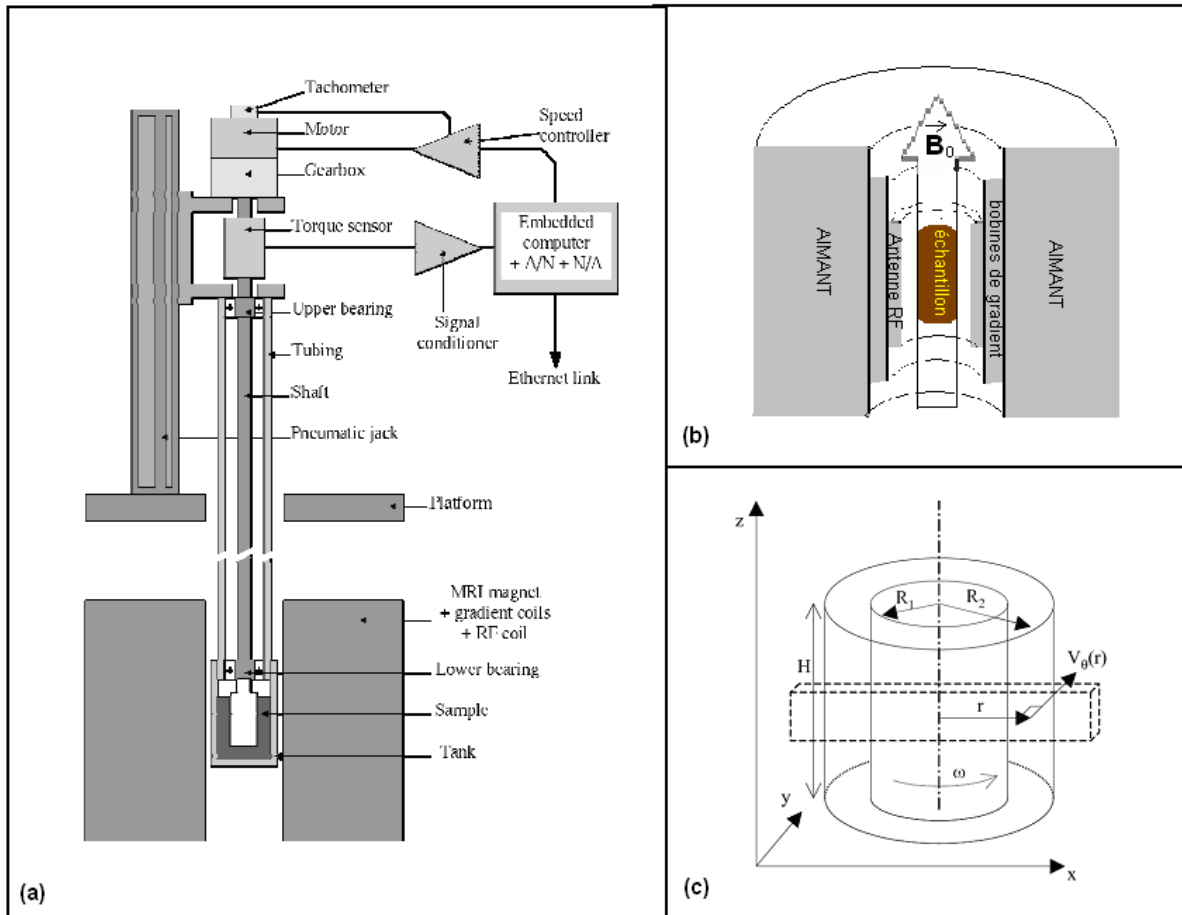


Fig. 11 : Dispositif IRM : (a) Insertion du rhéomètre avec la géométrie de Couette dans l'IRM. (b) Disposition interne des principaux éléments qui composent l'IRM. (c) Mise en évidence du barreau virtuel où sont effectuées les mesures.

3.2.6 Séquence de mesures de vitesse

Les principes de la séquence RMN utilisée pour la mesure des profils de vitesses ont déjà fait l'objet de descriptions détaillées dans la littérature [Raynaud et al (2002) ; Rodts et al (2004)]. La Fig. 12 montre une représentation schématisée de cette séquence

La première ligne RF représente les signaux émis et reçus par l'antenne radio – fréquence. Les deux premiers pulses sont émis successivement pour exciter l'échantillon. Conjointement avec les gradients de champs imposés dans les directions y et z (en blancs sur la troisième et la quatrième ligne), ils sélectionnent respectivement un barreau virtuel le long d'un diamètre dans la cellule Couette où sera effectué l'excitation. La paire de gradients (en noirs) sur la ligne G_y permet de mesurer la composante tangentielle de la vitesse à l'intérieur de l'échantillon. Les champs de gradients, appliqués dans la direction x (en blancs sur la deuxième ligne), permettent de récupérer des informations spatiales précises sur le signal RMN à l'intérieur du barreau au temps de mesure du signal. Cette paire de gradients de « codage », d'amplitude G , de durée δ et séparés par un temps Δ permettent d'introduire sur les profils un déphasage $\phi(r)$ qui dépend de la composante de vitesse $v_\theta(r)$ selon

$\varphi(r) = \gamma G \delta \Delta v_0(r)$ où γ le rapport gyromagnétique du noyau étudié. En fin, le dernier signal sur la ligne RF est le signal émis par l'échantillon et mesuré par l'antenne radio – fréquence.

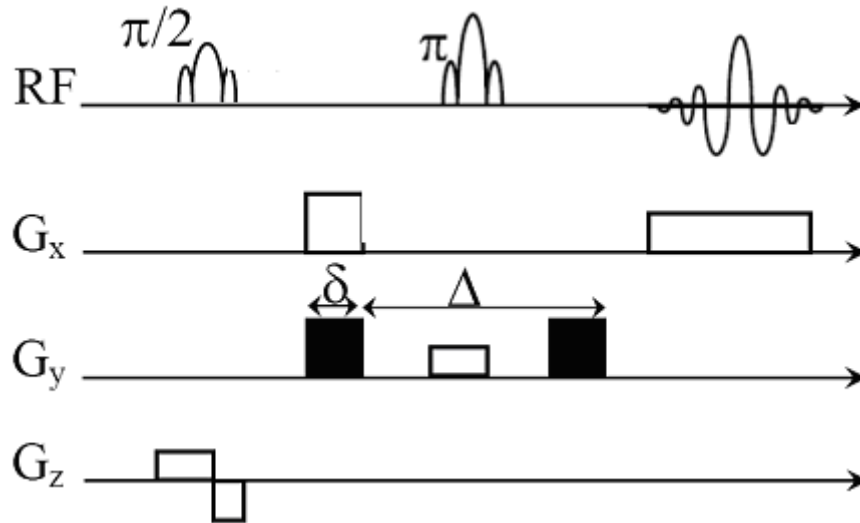


Fig. 12 : Séquence RMN pour la mesure de vitesse

La mesure de vitesse s'effectue en réalisant deux mesures successives de profil d'aimantation, respectivement en présence et en absence des gradients de codage, et en comparant pour chaque valeur de la coordonnée r la phase des deux profils complexes obtenus. Une difficulté au niveau du traitement des données vient du fait que la phase n'est connue qu'à 2π près. Afin de mesurer la vitesse sans ambiguïté, la séquence est réglée de telle sorte que $\gamma G \delta \Delta v_{max} < \pi$ où v_{max} est une estimation de la vitesse maximale dans l'écoulement. Dans le rhéomètre Couette, v_{max} correspond en fait à la vitesse Ωr_i de la surface du cylindre interne

Références bibliographiques

J.L. Ackermann, L. Garrido, J.R. Moore, B. Peleiderer and Y. WU. "In Magnetic Resonance Microscopy". Blümich B., Kuhn W., Eds. VCH : Weinheim, Germany, p. 237-60, (1992).

D. Aschoff, P. Shümmer, "Evaluation of unsteady Couette-flow measurement under the influence of fluid inertia", *J. Rheol.*, **37**, 1237-1251 (1993).

G. Böhme, M. Stenger. "On the influence of fluid inertia in oscillatory rheometry". *J. Rheol.*, **34**, 415-424 (1990).

P.T. Callaghan. "Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy". Clarendon, Oxford, (1991).

P. Coussot and C. Ancey, "Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes". *Phys. Rev. E.*, **59**, 4445 (1999)

C. Macosko, “Rheology : Principles, measurements and Applications”, Wiley, *New York* (1994)

J.S. Raynaud, P. Moucheron, J.C. Baudez, F. Bertrand, J.P. Guilbaud, P. Coussot. “Direct determination by NMR of the thixotropic and yielding behavior of suspensions”. *J. Rheol.* **46**, 709-732 (2002).

S. Rodts, F. Bertrand, S. Jarny, P. Poullain, P. Moucheron. « Développements récents dans l'application de l'IRM à la rhéologie et à la mécanique des fluides ». *C.R. Chimie* **7**, 275 -282 (2004).

Partie III

Résultats expérimentaux

4.

Rhéoépaississement d'une suspension de fécule de maïs

Dans ce chapitre, nous étudions le comportement rhéologique de suspensions concentrées de fécule de maïs dont le caractère rhéoépaississant est très marqué. Après une revue très brève de la bibliographie sur les origines physiques ou mécanismes proposés dans la littérature, nous présentons dans une première section les résultats expérimentaux obtenus sur les propriétés rhéologiques de telles suspensions. Nous évoquerons tout d'abord qualitativement le comportement rhéoépaississant d'une suspension très concentrée de fécule de maïs. Puis, à l'aide d'un Imageur à Résonance Magnétique (IRM), l'aspect local de l'écoulement est abordé par la détermination des profils locaux de vitesse et de concentration lors d'un cisaillement de Couette cylindrique. De ces résultats, nous observons une localisation qui nous a permis d'avoir accès au seuil d'écoulement. Nous observons par ailleurs que le rhéoépaississement apparaissait à la fin de ce régime de localisation lorsque tout l'entrefer est cisailé. Les mesures macroscopiques, par rhéométrie classique, montrent que le rhéoépaississement, qui jusqu'ici était mis en évidence par une augmentation de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement, est accompagné par des contraintes normales très importantes. En plus, le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement dépend très fortement de la taille de l'entrefer. Ainsi, par des mesures de dilatace, nous montrons que le rhéoépaississement de cette suspension de fécule de maïs est une conséquence directe de la dilatace de Reynolds.

4.1 Introduction

4.1.1 Revue bibliographique sur le rhéoépaississement

Le comportement de rhéoépaississement des suspensions concentrées a été l'un des principaux intérêts des rhéologues ces dix dernières années [Hoffman (1972), (1974) ; Barnes (1989)]. Ce terme « rhéoépaississement » est généralement utilisé pour désigner l'augmentation de la viscosité apparente lorsqu'un cisaillement croissant est appliqué. Ce comportement est fréquemment rencontré dans diverses industries lors du traitement de suspensions très concentrées (agro-alimentaires, pétrolières, bétons....)

L'apparition du rhéoépaississement marque souvent le point où les interactions hydrodynamiques commencent à s'imposer dans le système [Barnes (1989) ; Boersma (1990)]. Cependant, l'aspect micro – structurel de ce phénomène reste non résolu. [Hoffman (1972), (1974)] est le premier à étudier ce point en utilisant des mesures de diffraction combinées à la rhéologie. Dans ses mesures, il montre que rhéoépaississement est accompagné par un changement de microstructure et conclut que le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement $\dot{\gamma}_c$ correspond une transition entre un état d'écoulement facile où les particules sont bien ordonnées sous le cisaillement et un état désordonné. Ce mécanisme est généralement appelé « transition ordre – désordre ». Par ailleurs, des simulations numériques basées sur la dynamique de Stokes confirment cette transition, induite par le cisaillement, qui intervient avec le rhéoépaississement [Catherall et al. (2000)]. Sur des suspensions colloïdales à une fraction volumique de 0.44 stabilisées (par charge ou adsorption d'un polymère), une transition ordre – désordre est observée, avec seulement une petite augmentation de la viscosité. Par contre aux fractions volumiques supérieures, un rhéoépaississement abrupt est obtenu avec des modifications importantes entre l'ordre et le désordre.

Cependant, certains auteurs se sont demandés si cette transition ordre – désordre a toujours lieu pour tous les systèmes rhéoépaississants. En effet, [Laun (1991)] a observé un comportement de rhéoépaississement, sans cette transition proposée par Hoffman, sur une dispersion concentrée de particules sphériques. De plus, des simulations numériques ont montré que le rhéoépaississement était caractérisé par une formation d'agrégats de particules ou « hydro – clusters » sous écoulement [Bender (1996) ; Brady et Bossis (1998)]. La formation de ces structures induites par l'écoulement implique l'augmentation de la dissipation d'énergie qui entraîne l'augmentation de la viscosité. Ainsi, ces auteurs concluent que le rhéoépaississement n'est pas lié à la destruction des couches ordonnées mais à la génération des hydro – clusters. Les résultats expérimentaux par dichroïsme dans les travaux de [Bender et Wagner (1995)] apportent une preuve supplémentaire sur la solidité de cette hypothèse. Toutefois, il faut noter qu'avec cette théorie des clusters, il n'est pas du tout nécessaire de supposer l'existence d'un état ordonné avant la transition de rhéoépaississement.

4.1.2 La rhéologie d'une suspension de fécule de maïs

Dans ce paragraphe, nous étudions qualitativement le comportement rhéologique d'une suspension concentrée de fécule de maïs. La suspension utilisée a une fraction volumique de 0.44 : il s'agit d'un mélange de grains de fécule dans une solution de CsCl dont la densité a été adaptée par rapport à celle des grains [Merkt et al. (2004)]. Dans ce chapitre, sauf indication, toutes les mesures ont été faites sur cette suspension de 0.44 en fraction volumique. Les mesures rhéologiques sont réalisées avec un rhéomètre commercial de type Bohlin C-VOR 200 (rhéomètre à contrainte imposée doté d'un capteur de force normale). Dans cette étude, une géométrie plan – plan striée de 40 mm de diamètre est utilisée. Avec

cette géométrie, différentes tailles d'entrefer ont été testées. En plus du plan – plan, certains essais ont été réalisés sur une géométrie de Couette à écoulement cylindrique. Cependant, comme pour l'étude de matériaux granulaires ou pâteux, à la place du cylindre intérieur, un croisillon a été utilisé. Ce dispositif (Vane) permet d'éviter tout glissement du matériau à l'interface de la géométrie en créant un cylindre intérieur fictif avec une rugosité de la taille des particules en suspension [Coussot et Ancey (1999)]. Cette géométrie de mesure présente les dimensions suivantes : Rayon du croisillon 12.5 mm, Rayon du cylindre extérieur 18.5 mm, Hauteur 45 mm soit un entrefer de 6 mm. Il faut noter qu'une géométrie sablée a été utilisée afin d'éviter tout glissement de la suspension à la paroi du cylindre extérieur.

Afin d'induire un écoulement à cisaillement simple dans l'échantillon, une lente montée logarithmique d'une durée de 300 s du taux de cisaillement de 0.01 à 100 s^{-1} est appliquée dans le cas d'un écoulement à taux de cisaillement imposé. Cependant, un cisaillement simple peut être aussi obtenu en imposant une contrainte ; dans ce cas, nous avons imposé une montée logarithmique de la contrainte de 0.01 à 500 Pa pendant une durée de 300 s. La viscosité apparente est alors mesurée en fonction du taux de cisaillement ou de la contrainte. La Fig. 1 montre les différentes évolutions typiques de la viscosité et de la contrainte de cette suspension de fécule de maïs présentant un comportement fortement rhéoépaississant.

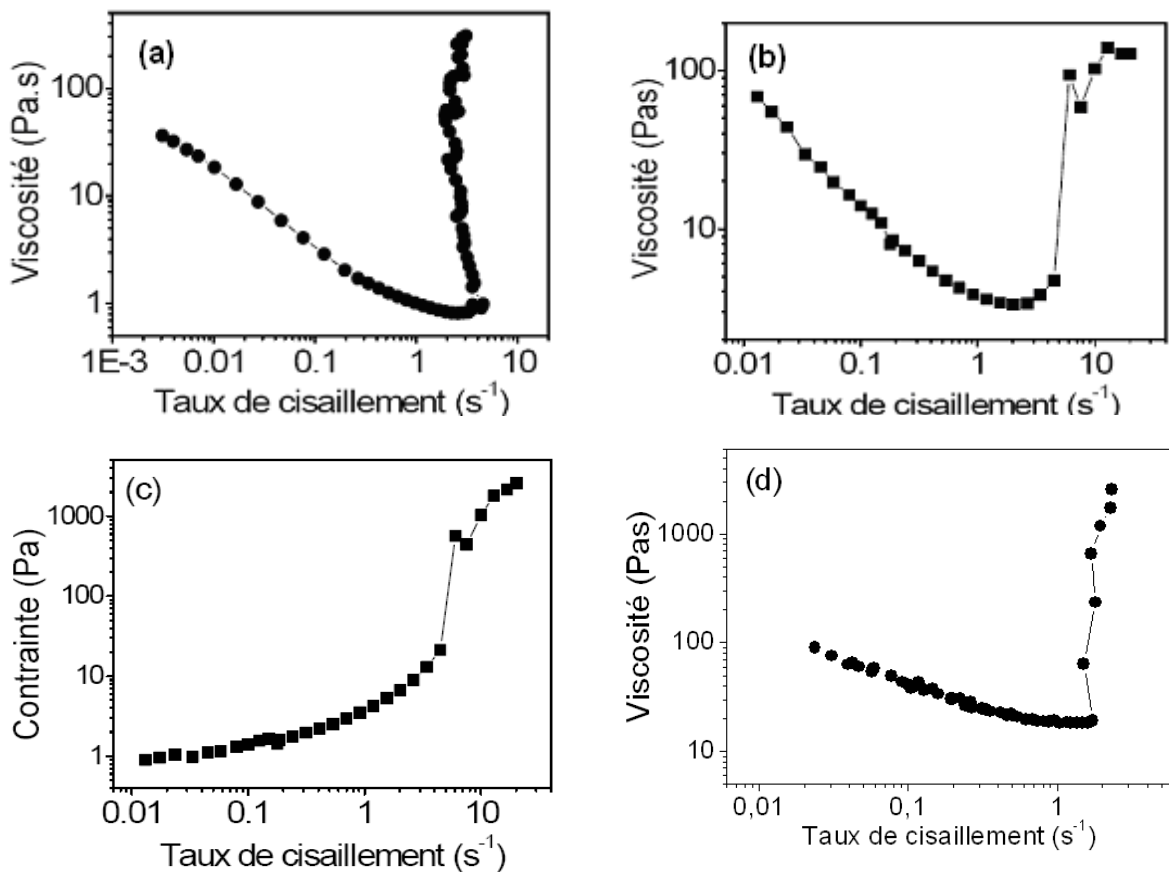


Fig. 1 : Evolution de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement dans la géométrie Vane lors d'une lente montée logarithmique (a) de 0.01 à 500 Pa. (b) de 0.01 à 100 s^{-1} . (c) Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement dans les conditions que (a). (d) Viscosité en fonction du taux de cisaillement dans le cas de la géométrie plan – plan de 40 mm de diamètre et 0.65 mm d'entrefer et lors d'un cisaillement de 0.01 à 100 s^{-1}

Sur ces graphes, nous pouvons noter que le rhéoépaississement se traduit par une transition entre deux régimes très différents selon l'amplitude du taux de cisaillement. Ainsi, aux bas taux de cisaillement (ou contraintes), une diminution très marquée de la viscosité est observée : il s'agit d'un comportement typique d'un fluide à seuil : ce seuil d'écoulement est bien mis en évidence sur la Fig. 1(c) où la contrainte tend vers une valeur critique très faible de l'ordre de 0.6 Pa pour les faibles taux de cisaillement. Cette très faible valeur de la contrainte seuil explique l'écoulement observé sur un plan incliné d'un angle très faible. A partir d'un certain taux de cisaillement, une augmentation brusque de la viscosité est observée : c'est le phénomène de rhéoépaississement. Pour des taux de cisaillement plus élevés, la suspension confinée dans la géométrie de mesure commence à être expulsée (Fig. 2). D'ailleurs cette expulsion de l'échantillon hors de l'entrefer est à l'origine de la saturation ou la même de la chute de viscosité qui peut être observée (Fig. 1b).

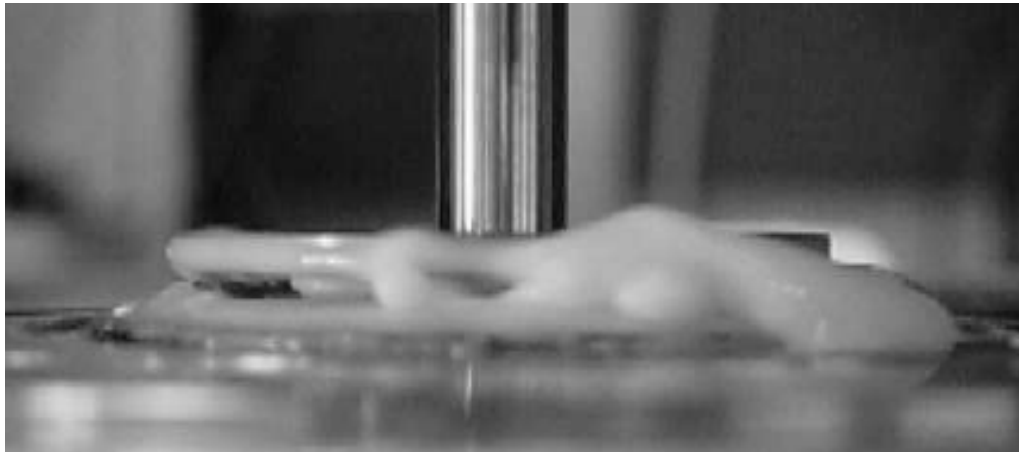


Fig. 2 : Ejection de l'échantillon dans le régime de rhéoépaississement ou des fortes instabilités [Huang (2006)]

Cependant, l'augmentation de viscosité dans ce régime rhéoépaississant peut aller jusqu'au blocage total de la suspension traduisant ainsi un arrêt brusque de l'écoulement. La Fig. 1(a) montre la viscosité en fonction du taux de cisaillement lors d'une montée de la contrainte. Nous pouvons remarquer dans ce cas, qu'aucun arrêt de l'écoulement n'est observé durant toute l'application de la contrainte. Cependant, dans le cas d'une montée du taux de cisaillement, le rhéomètre peut se bloquer : le couple mesuré sur l'axe de la géométrie devient très important devant la valeur maximale autorisée.

Par ailleurs, lors de l'écoulement et avant le minimum de viscosité, des bandes de cisaillement peuvent être observées pour de faibles valeurs du taux de cisaillement. Ces bandes sont facilement mises en évidence par une simple utilisation d'un traceur déposé à la surface libre de la suspension (Fig. 3). L'apparition de ces bandes de cisaillement explique l'évolution à peu près constante de la contrainte pour les faibles taux de cisaillement (Fig. 1c). En plus, le minimum de viscosité observé juste avant la transition vers le régime de rhéoépaississement correspond à l'apparition des premières instabilités d'écoulement. Aux taux de cisaillement supérieurs, ces instabilités deviennent plus importantes et accompagnent ainsi l'augmentation abrupte de la viscosité (Fig. 3)

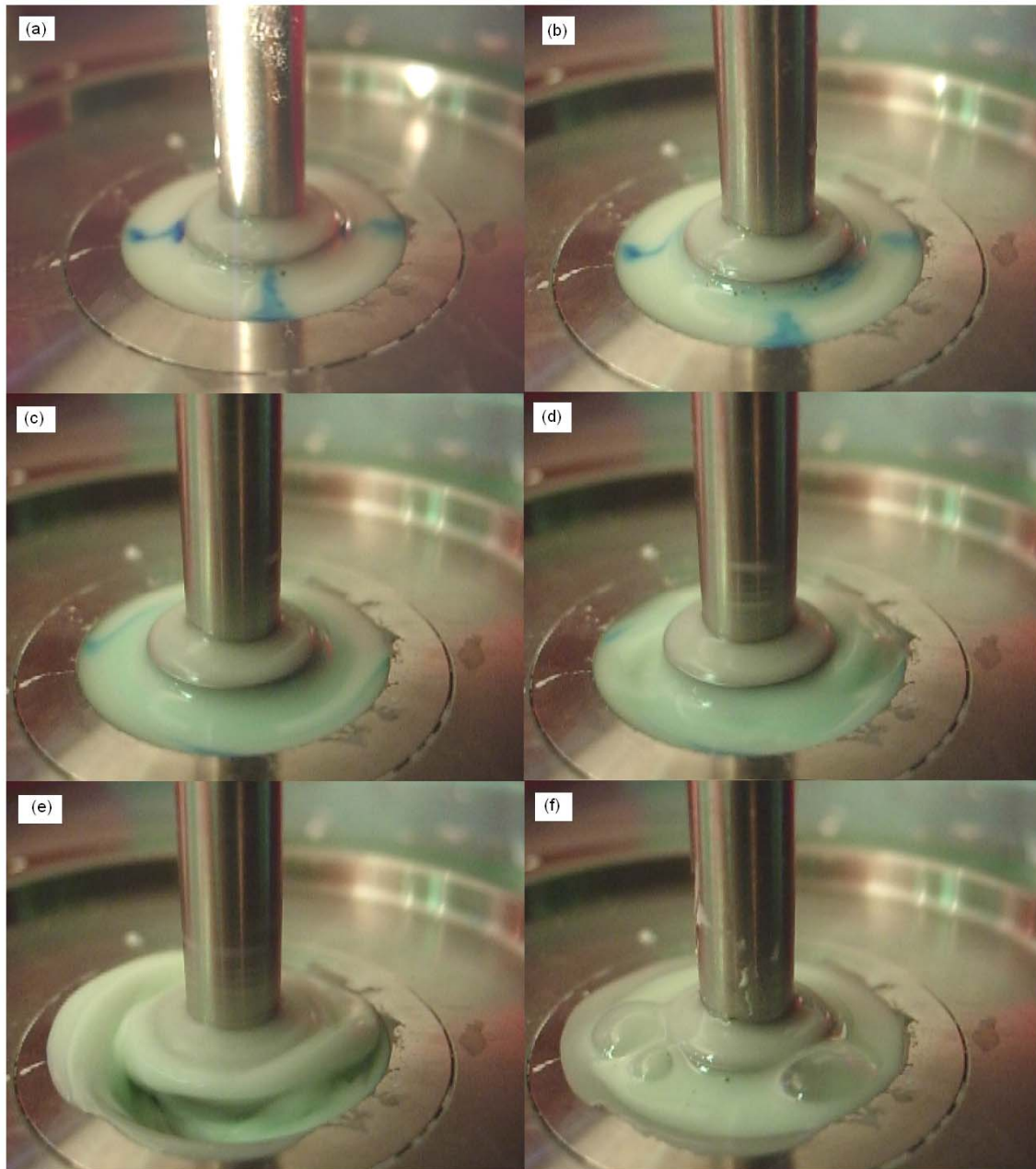


Fig. 3 : Mise en évidence des instabilités d'écoulement lors du rhéoépaississement (a) Mise en place de l'échantillon (b) Localisation de l'écoulement aux faibles taux de cisaillement (c) Fin de la localisation : tout l'échantillon dans l'entrefer est cisailé (d) Premières instabilités – minimum de viscosité (e) Fortes instabilités – régime rhéoépaississant (f) Fin de l'expérience : réversibilité du rhéoépaississement [[Huang \(2006\)](#)]

Par ailleurs, les mesures réalisées en géométrie plan – plan montrent des contraintes normales très importantes qui accompagnent le rhéoépaississement. En effet, dans le régime de rhéofluidification, les contraintes normales sont très faibles voire nulles. En revanche, à partir d'un cisaillement critique, elles se développent et prennent des valeurs très importantes. Le taux de cisaillement critique pour lequel ces contraintes apparaissent est du même ordre de grandeur que celui pour lequel la viscosité augmente (Fig. 1d). La Fig. 4 montre l'évolution des contraintes normales lors d'un cisaillement à taux de cisaillement imposé dans une géométrie plan – plan de 0.65 mm d'entrefer.

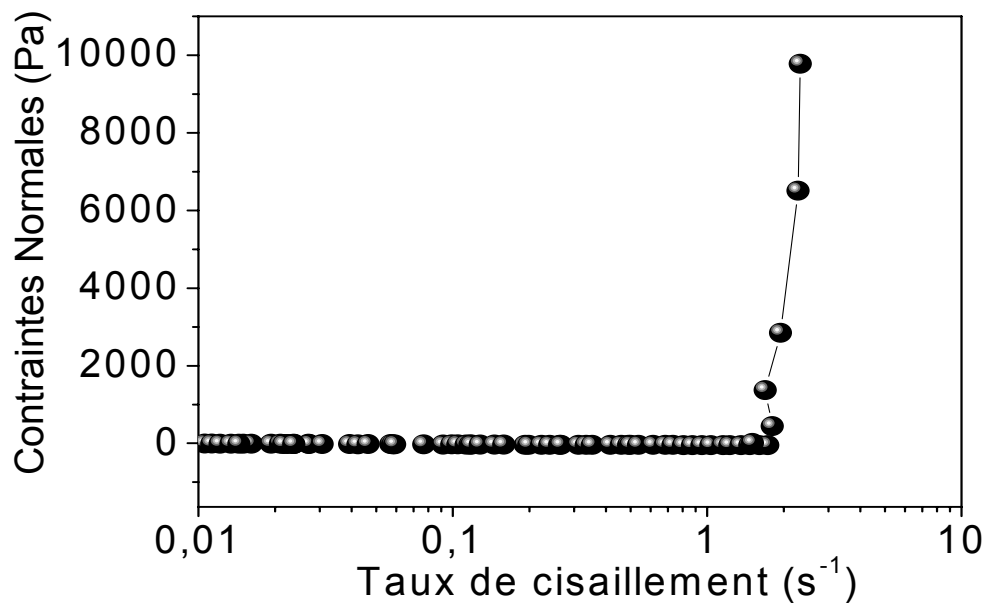


Fig. 4 : Contraintes normales en fonction du taux de cisaillement lors d'une montée logarithmique du taux cisaillement de 0.01 à $100 s^{-1}$ pendant une durée de $300 s$

Ces observations sur le comportement sous écoulement de cette suspension soulèvent des questions sur ce qui passe réellement dans l'entrefer de la géométrie de Couette pendant le cisaillement. Afin d'y répondre, des mesures locales par Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) ont été menées.

4.2 Aspect local de l'écoulement : Apport de l'IRM

Nous cherchons à savoir si les bandes de cisaillement observées macroscopiquement existent localement mais aussi si l'écoulement reste homogène au moins jusqu'à la transition vers le régime de rhéoépaississement. En plus, grâce à des mesures de profils de vitesse, le taux de cisaillement local dans l'entrefer de la cellule de couette peut être connu. Le principe de l'expérience est décrit au paragraphe 2.5 du chapitre 3.

4.2.1 Présentation et analyse des résultats expérimentaux

4.2.1.1 Profils de vitesse

La cellule de Couette utilisée dans ces expériences est de dimensions : rayon intérieur $4.15 cm$, rayon extérieur $6 cm$, hauteur $11 cm$. Le cylindre intérieur est entraîné à une vitesse de rotation constante Ω comprise entre 0.01 et $100 tours/mn$ correspondant à des taux de cisaillement moyens de 0.002 à $23.5 s^{-1}$. Les mesures sont obtenues sur un barreau de $4 cm$ de haut et $1 cm$ de large avec une résolution radiale de 0.5 à $1.5 mm$. Les mesures de profils de vitesse peuvent être obtenues au mieux en 2 secondes.

Sur la Fig. 5, nous représentons les profils de vitesse locaux dans l'entrefer pour différentes vitesses de rotation imposées. Il est important de signaler que pour chaque vitesse de rotation imposée, la suspension a été entièrement mélangée afin de l'homogénéiser au mieux.

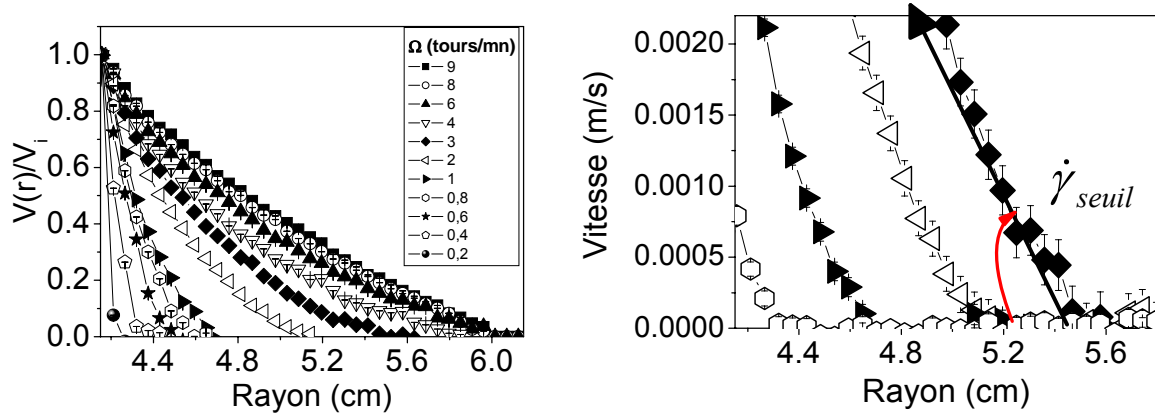


Fig. 5 : Profils de vitesse locaux dans l'entrefer d'une cellule de Couette pour différentes vitesses de rotation imposées au cylindre intérieur. (a) Vitesses adimensionnées par rapport à la vitesse du cylindre intérieur. (b) Zoom sur l'interface des zones cisailée et non cisailée : mise en évidence du seuil d'écoulement $\dot{\gamma}_{seuil}$

Nous notons que pour des vitesses de rotation $\Omega \geq \Omega_c$, les profils de vitesses réduites $V(r)/V_i$ restent très proches les uns des autres, et ont une valeur non nulle partout dans l'entrefer. Ceci n'est cependant pas le cas pour les vitesses de rotation inférieures. En effet, pour $\Omega < \Omega_c = 6$ tours/mn, le cisaillement se localise de plus en plus à proximité du cylindre intérieur lorsque la vitesse de rotation diminue. Contrairement aux granulaires secs où la fraction du matériau cisaillement reste constant [GDR Midi (2004)], la zone cisailée diminue de plus en plus lorsque le taux de cisaillement diminue. Par ailleurs, cette localisation du cisaillement est associée à un seuil d'écoulement. En effet, la mesure du rayon critique r_c auquel le matériau cesse de s'écouler permet de définir une contrainte critique caractérisant le seuil d'écoulement

$$\sigma_{seuil} = \frac{C}{2\pi H r_c^2} \quad (4.1)$$

où C est le couple mesuré sur l'axe du rhéomètre et H la hauteur du cylindre intérieur. On obtient une contrainte seuil σ_{seuil} de l'ordre de 0.4 Pa , contrainte trop faible pour être détectée par une simple expérience telle qu'un essai sur plan incliné [Coussot et al. (2002)]. Ainsi, bien que la suspension ne semble se comporter macroscopiquement comme un fluide à seuil, elle présente un très faible seuil. On remarque aussi qu'il existe un taux de cisaillement associé à ce seuil d'écoulement. En effet, à partir des profils de vitesse, le taux de cisaillement, dans une cellule de Couette est donné par

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{\partial V(r)}{\partial r} - \frac{V(r)}{r} \quad (4.2)$$

A l'interface des zones cisailée et non cisailée, caractérisant l'arrêt de l'écoulement, le taux de cisaillement associé sera donné par la pente des profils de vitesse. Ainsi, en dessous de $\dot{\gamma}_{seuil} \approx 0.2 \text{ s}^{-1}$ il n'existe pas d'écoulement stable. L'existence d'un taux de cisaillement seuil associé à un seuil de contrainte est une propriété générale des matériaux à seuil découverte récemment [Coussot et al (2002), Coussot (2005), Möller et al (2006)].

Cependant, pour des vitesses de rotation $\Omega > 9$ tours/mn, tout l'entrefer étant cisailé, l'ensemble s'épaissit alors et le moteur n'arrive plus à faire tourner le cylindre intérieur : le système se bloque systématiquement. Ce blocage peut être donc attribué au rhéoépaississement. Ainsi, nous déterminons le début du régime de rhéoépaississement par l'augmentation brusque du couple mesuré sur l'axe du rhéomètre – IRM.

4.2.1.2 Homogénéité de la suspension : Profils de concentration

Les mesures de concentration sont obtenues en 2 min 30 s, et sont le résultat d'un moyennage sur 32 configurations. Nous avons effectué des mesures de profils de concentration par IRM. Le principe, dont le détail a été explicité par [Ovarlez et al (2006)], consiste à comparer les densités de protons présents dans le solvant et dans la suspension. En effet, la mesure de l'intensité RMN donne la densité de protons dans l'échantillon qui est proportionnelle à la quantité de fluide. Cette mesure permet ainsi de remonter à la fraction volumique de particules selon le rapport :

$$\Phi(r) = \frac{I_s(r) - I(r)}{I_s(r)} \quad (4.3)$$

où $I_s(r)$ l'intensité du signal RMN, dans l'entrefer de la géométrie de Couette, dans le solvant et $I(r)$ l'intensité du signal dans la suspension. Dans la pratique, on doit tenir compte de la courbe de relaxation et des paramètres expérimentaux tels que le temps d'écho T_E . En effet, le choix du temps d'écho T_E détermine la pondération en T_2 du contraste image en exprimant les variations de la composante transversale dont la décroissance se fait en T_2 sur la séquence de spin écho. Les temps de relaxation T_1 et T_2 ont été mesurés dans la suspension mais aussi dans le solvant pur ; dans la suspension, les valeurs suivantes ont été obtenues : $T_1 = 162 \text{ ms}$ et $T_2 = 20 \text{ ms}$ pour un temps d'écho $T_E = 6.95 \text{ ms}$. Dans ce cas, une perte de signal RMN de l'ordre de 25% est observée pour la suspension. Une correction est apportée sur la fraction volumique solide qui devient alors :

$$\Phi(r) = 1 - \frac{I(t = T_E) - I(r)}{I_s(t = T_E) - I_s(r)} \quad (4.4)$$

Où $I(t = T_E)$ et $I_s(t = T_E)$ le pourcentage du signal RMN récupéré au temps d'écho dans le solvant pur et dans la suspension.

La Fig. 6(a) montre l'évolution dans l'entrefer du signal RMN dans le solvant ainsi que dans la suspension au repos (sans cisaillement).

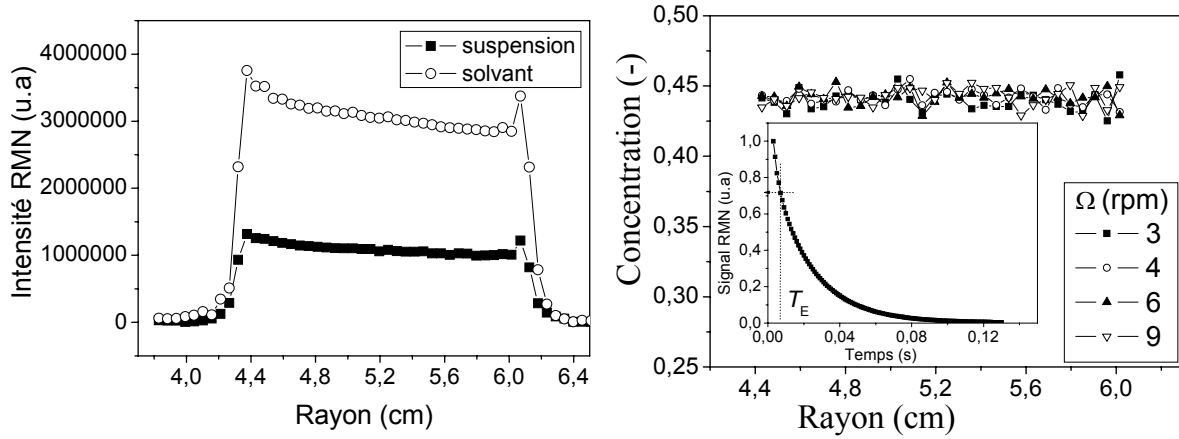


Fig. 6 : (a) Evolution radiale du signal RMN dans la suspension et dans le solvant pur. (b) Profils de concentration mesurés dans l'entrefer de la géométrie de Couette pour différentes vitesses de rotation imposées au cylindre intérieur. Insert : Courbe de relaxation en T_2

Dans la limite de résolution de l'appareil de mesure qui est de l'ordre de ± 0.02 pour des concentrations de 0.50 [Ovarlez et al. (2006)], la concentration des particules solide initialement mise en suspension est mesurée. Par ailleurs, on observe sur la Fig. 6b que les profils de concentration ne dépendent pas de la vitesse de rotation du cylindre intérieur. Ce résultat important montre une homogénéité de la suspension dans l'entrefer pendant l'écoulement. Ainsi, aucune migration des particules du cylindre intérieur vers le cylindre extérieur n'est observée jusqu'à la limite de la transition vers le régime de rhéoépaississement.

4.2.1.3 Loi constitutive

Nous cherchons ici à comprendre les profils de vitesse mesurés localement en géométrie de Couette. Pour cela, nous nous baserons sur des modèles qui existent déjà dans la littérature. Dans la plupart des cas, la connaissance d'une loi générale liant les contraintes aux taux de cisaillement est souvent trop complexe pour être explicitée. On est alors souvent amené à utiliser des modèles ou des lois d'approche (lois de comportement). Parmi ces lois, on peut citer:

- La loi d'Oswald ou puissance simple qui s'écrit : $\sigma = k\dot{\gamma}^n$ où k et n représentent des paramètres du matériau, souvent appelés respectivement consistance et indice de viscosité. Ainsi, dans une géométrie de Couette (r_e, r_i, H), la contrainte est donnée par :

$$\sigma(r) = \frac{C}{2\pi r^2 H} \quad (4.5)$$

Le taux de cisaillement peut être estimé à partir de la vitesse radiale de l'échantillon dans l'entrefer $v(r)$. Son expression est donnée par (4.2).

La combinaison de ces équations conduit à l'expression de la vitesse radiale :

$$v(r) = \Omega r \left(\frac{\left(\left(\frac{r_e}{r} \right)^{\frac{2}{n}} - 1 \right)}{\left(\left(\frac{r_e}{r_i} \right)^{\frac{2}{n}} - 1 \right)} \right) \quad (4.6)$$

Ce modèle représente assez bien l'écoulement de la suspension de fécule de maïs. Cependant, il présente une insuffisance remarquable de ne pas tenir en compte la localisation observée lors de la mise en écoulement de la suspension aux faibles vitesses de rotation car l'existence d'un seuil d'écoulement n'est pas prédite par ce modèle. En effet, la localisation de l'écoulement en géométrie de Couette est étroitement liée au seuil d'écoulement. Ainsi, afin de décrire la localisation, un modèle de puissance tronquée a été proposé.

- La loi de puissance tronquée qui s'écrit :

$$\begin{cases} \sigma < \sigma_{seuil} \Rightarrow \dot{\gamma} = 0 \\ \sigma \geq \sigma_{seuil} \Rightarrow \sigma = k\dot{\gamma}^n \end{cases} \quad (4.7)$$

Ce modèle est souvent présenté sous la forme suivante [Coussot (2002)]

$$\begin{cases} \sigma < \sigma_{seuil} \Rightarrow \dot{\gamma} = 0 \\ \sigma \geq \sigma_{seuil} \Rightarrow \frac{\sigma}{\sigma_{seuil}} = \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_{seuil}} \right)^n \end{cases} \quad (4.8)$$

où σ_{seuil} et $\dot{\gamma}_{seuil}$ correspondent respectivement à la contrainte et au taux de cisaillement à l'interface entre les zones cisailée et non cisailée. Avec ce modèle, il est impossible de prédire la localisation de l'écoulement mais une description de ce comportement reste bien possible. Ainsi, la distance critique r_c à laquelle la contrainte seuil est atteinte s'écrit :

$$r_c = \sqrt{\frac{C}{2\pi H \sigma_{seuil}}} \quad (4.9)$$

Lorsque $r_c = r_e$, rayon du cylindre extérieur, il n'y a pas de localisation et le profil de vitesse reste alors analogue à celui obtenu avec le modèle d'Oswald. Dans ce cas, la loi d'Oswald suffit pour analyser les profils de vitesse non localisés.

En revanche, dans le cas des faibles vitesses de rotation où l'écoulement est localisé, la caractérisation de l'écoulement est réalisée par la loi de puissance tronquée. Dans ce cas, le profil de vitesse est donné par :

$$\begin{cases} r_c \leq r \leq r_e \Rightarrow v(r) = 0 \\ r_i \leq r \leq r_c \Rightarrow v(r) = \frac{n}{2} r \dot{\gamma}_{seuil} \left(\left(\frac{r_c}{2} \right)^{\frac{2}{n}} - 1 \right) \end{cases} \quad (4.10)$$

L'ajustement des données expérimentales issues des mesures de rhéométrie locale par IRM avec des modèles théoriques d'Oswald et de puissance tronquée (Fig. 7) conduit à la détermination des paramètres ajustables n , r_c et $\dot{\gamma}_{seuil}$.

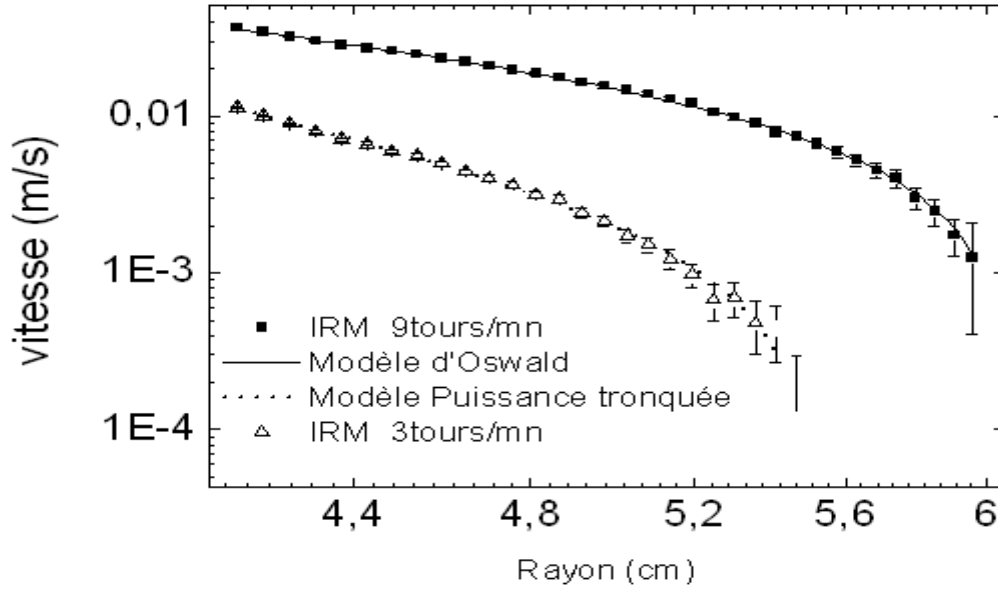


Fig. 7 : Lissage des profils des vitesses à l'aide d'un modèle d'Oswald et de puissance tronquée d'une suspension de fécule de maïs. Les paramètres obtenus sont : $\Omega = 9$; $r_i = 4.15$; $r_e = 6.08$; $n = 0.54 \pm 0.01$ pour le modèle de puissance ou d'Oswald et $\dot{\gamma}_{seuil} = 0.26 \pm 0.01$; $r_c = 4.56 \pm 0.01$; $n = 0.12 \pm 0.01$ pour le modèle en loi de puissance tronquée.

Sur la Fig. 8(a), nous montrons l'évolution du rayon critique indiquant la limite de zone cisailée et de la zone « morte » i.e. celle non cisailée en fonction de la vitesse de rotation. De la même manière, le taux de cisaillement caractérisant le seuil d'écoulement $\dot{\gamma}_{seuil}$ a été déterminé à partir des mesures de rhéométrie locale par IRM (Fig. 8b). Ces deux grandeurs ont été déterminées à partir des profils de vitesse (Fig. 5) soit par lecture directe soit par ajustement selon le modèle représenté en (4.10). En lecture directe, le taux de cisaillement seuil d'écoulement $\dot{\gamma}_{seuil}$ est donné par la pente des profils de vitesse à l'interface de la zone cisailée et de celle à l'arrêt.

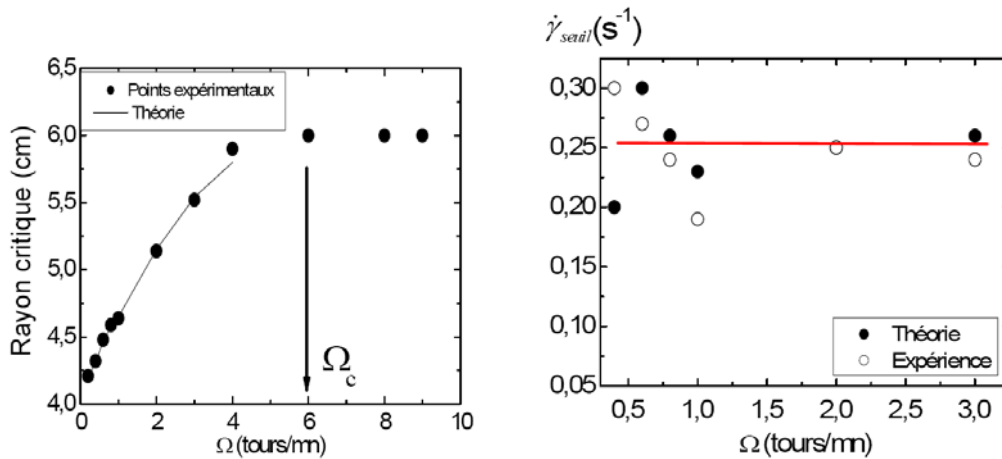


Fig. 8 : (a) Evolution de la taille de la zone cisailée en fonction de la vitesse de rotation. (b) Evolution du taux de cisaillement critique caractérisant le seuil d'écoulement en fonction de la vitesse de rotation du cylindre intérieur.

Sur ces graphes, on peut ainsi remarquer que les modèles théoriques tiennent en considération de façon assez satisfaisante la localisation du cisaillement. L'évolution du rayon

critique et celle du taux de cisaillement caractérisant le seuil d'écoulement avec la vitesse de rotation imposée sont bien représentées par la théorie.

Outre ces caractérisations théoriques des grandeurs rhéologiques qui définissent l'écoulement du système, l'analyse des données de rhéologie locale via les profils de vitesse et concentration peut nous permettre d'avoir accès aux rhéogrammes « locaux ». Nous désignons par ce terme les lois de comportement locales obtenues directement par l'analyse des profils de vitesse et de couple avec comme seule hypothèse sur la répartition des champs de contrainte au sein de l'entrefer. En effet, dans une géométrie à cylindres coaxiaux, le champ de contrainte est donné par la relation (4.5). Ainsi, à partir des mesures de couple, les contraintes en chaque point de l'entrefer sont calculées en faisant varier le rayon r entre les rayons intérieur et extérieur.

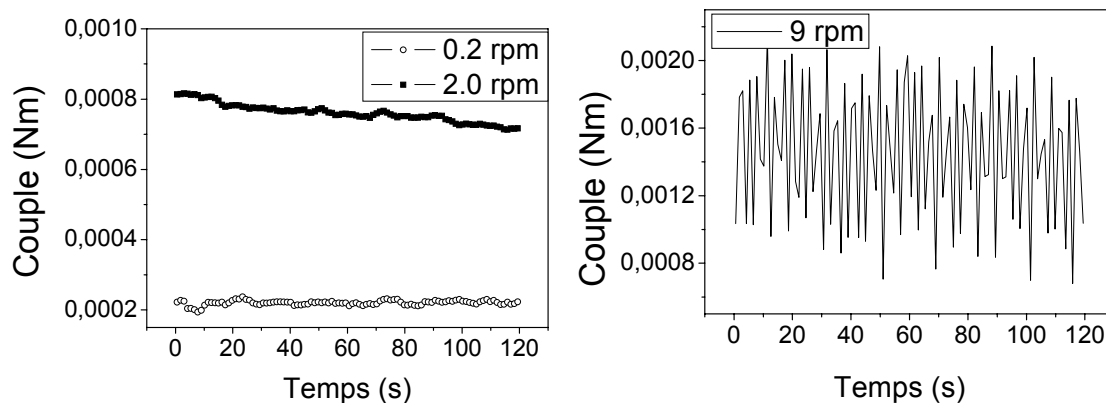


Fig. 9 : Evolution temporelle du couple mesuré pour différentes vitesses de rotation (a) : loin de la transition d'encombrement (b) : près de la transition

La Fig. 9 montre les évolutions du couple mesuré pour différentes vitesses de rotation. Dans la suite, nous calculons cette distribution de contrainte après 120 secondes d'écoulement, ce qui correspond aux profils de vitesse étudiés précédemment. Cependant, pour des vitesses de rotation autour de 9 tours/mn, des fluctuations du couple sont observées : on reste assez proche de la transition vers le régime de rhéoépaississement. Ces fluctuations du couple ont été récemment décrites sur des suspensions présentant un comportement rhéoépaississant. [Lootens (2005)] présente ainsi une étude statistique de la transition entre les régimes fluide et encombré et observe qu'il existe une branche de faible viscosité d'écoulement alors que des fluctuations géantes se développent, ce qui donne lieu à un phénomène d'intermittence de la contrainte. En plus, l'amplitude des plus grandes fluctuations peut être dix fois plus grande que celle de la contrainte la plus probable.

Le gradient de vitesse peut être défini, quant à lui dans cette géométrie par (4.2). En éliminant le rayon r de ces deux expressions, nous en déduisons une portion de la courbe d'écoulement $\sigma = f(\dot{\gamma})$. Cette même expérience reproduite pour plusieurs vitesses de rotation Ω permet de reconstruire la courbe d'écoulement de la suspension.

Ainsi, en traçant la contrainte locale en fonction du gradient de cisaillement local, nous obtenons un rhéogramme complet décrivant les propriétés intrinsèques du matériau étudié (Fig. 10).

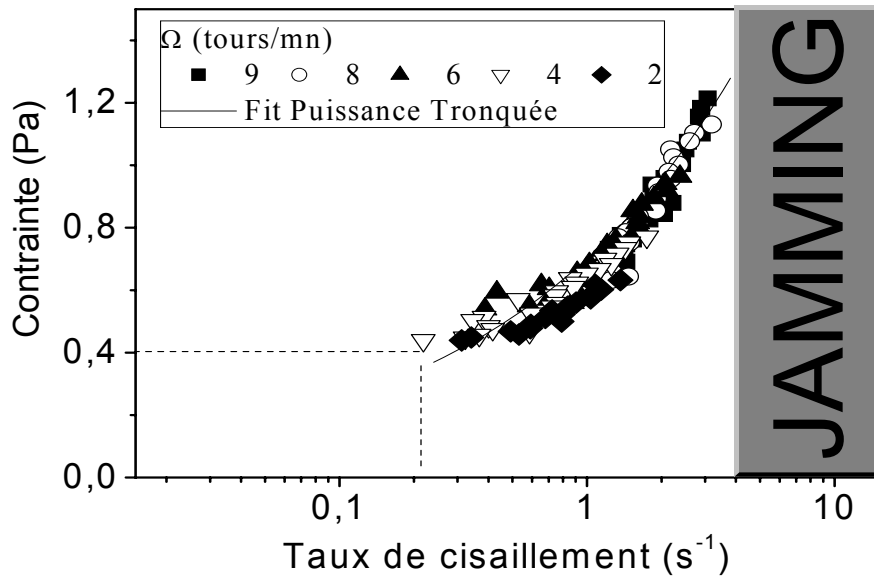


Fig. 10 : Rhéogramme reconstruit à partir des profils de vitesse et de contrainte. L'ajustement avec le modèle de puissance tronquée $\sigma = \sigma_{seuil} (\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_{seuil})^n$ conduit aux paramètres : $\sigma_{seuil} = (0.34 \pm 0.01) Pa$; $\dot{\gamma}_{seuil} = (0.20 \pm 0.01) s^{-1}$ et $n = 0.45 \pm 0.13$

Nous obtenons une courbe d'écoulement montrant le seuil d'écoulement. Le résultat le plus remarquable est que tous les points expérimentaux se mettent sur la même courbe : ce résultat important reste en parfait accord avec les mesures de concentrations qui montrent une totale homogénéité de la suspension dans l'entrefer. En plus nous retrouvons l'origine et le sens physique des paramètres caractéristiques du seuil d'écoulement. En effet, en dessous de $\dot{\gamma}_{seuil}$ il n'existe pas d'écoulement stable. En plus, nous obtenons une courbe d'écoulement montrant le caractère rhéofluidifiant de la suspension ($n < 1$) : on retrouve que la loi de puissance tronquée représente bien le comportement rhéologique de la suspension.

La même détermination n'a pas pu être effectuée en régime rhéoépaississant : en effet, pour des vitesses de rotation $\Omega \geq 9$ tours/mn, tout l'entrefer est cisailé ; l'ensemble s'épaissit alors et le rhéomètre n'arrive plus à faire tourner le cylindre intérieur. Nous déterminons donc le début du régime rhéoépaississant par l'augmentation brusque du couple mesuré sur l'axe de rotation du rhéomètre – IRM.

Ces observations nous permettent de comprendre les données macroscopiques. Aux basses vitesses, le cisaillement est localisé ; il en résulte une contrainte à peu près constante : l'augmentation de la vitesse de rotation ne conduit qu'à une très faible augmentation du taux de cisaillement car l'épaisseur cisailée augmente en même temps que la vitesse de rotation. Lorsque tout l'entrefer est cisailé, le taux de cisaillement augmente proportionnellement à la vitesse de rotation, ce qui conduit à une augmentation plus rapide de la contrainte jusqu'au minimum de viscosité (Fig. 1). L'augmentation abrupte de la viscosité ou de la contrainte qui suit correspond à l'augmentation brusque du couple mesuré sur l'axe du rhéomètre – IRM et ceci est suivi d'un arrêt de l'écoulement.

4.2.1.3 Bilan et conclusion sur les mesures locales

L'utilisation de l'Imagerie par Résonance Magnétique permet d'avoir accès aux champs de vitesse au sein de l'entrefer d'une cellule de Couette. Les profils de vitesse mesurés nous renseignent sur le comportement local du matériau et de déterminer ainsi la loi de comportement.

Les observations montrent une localisation de l'écoulement avec une rupture de pente entre la zone cisailée et celle non cisailée. Cette localisation du cisaillement nous renseigne sur la présence d'un seuil d'écoulement. A cette interface, correspondent un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_{seuil}$ et une contrainte critique σ_{seuil} uniques. Ces grandeurs sont intrinsèques au matériau pour une concentration donnée.

Enfin, l'obtention des profils de vitesse et des valeurs du couple, pour chaque niveau de vitesses de rotation imposé, permet de remonter aux champs de gradient de vitesse et de contrainte dans tout l'entrefer. Les rhéogrammes locaux sont alors tracés et ils correspondent aux propriétés rhéologiques du matériau avec comme seule hypothèse sur la loi de distribution de la contrainte dans une telle géométrie de Couette. La forme de ces rhéogrammes est particulièrement ajustée par un modèle de fluide à seuil simple de type « puissance tronquée ». Ce modèle a été préféré à la loi de Herschel Bulkley parce qu'il tient bien en compte de la discontinuité du taux de cisaillement entre la zone cisailée et la zone non cisailée. Par ailleurs, le caractère rhéoépaississant de la suspension n'a pas été obtenu. En effet, aucune mesure n'a pu être enregistrée au dessus du taux de cisaillement critique de rhéoépaississement : le rhéomètre – IRM n'arrivant plus à faire tourner le cylindre intérieur.

Ces résultats obtenus localement, nous serviront, dans les paragraphes suivants, où ils seront confrontés à ceux obtenus par des techniques de rhéométrie classique et dans des géométries plus conventionnelles.

4.3 Rhéométrie macroscopique

Dans ce paragraphe, nous utilisons un rhéomètre de laboratoire classique à contrainte imposée doté d'un capteur de contrainte normale afin de compléter et de confirmer les premières observations ainsi que les résultats obtenus grâce à l'utilisation de la rhéométrie par IRM. Nous présentons tout d'abord les mesures de Dilatance en fonction du cisaillement. En effet, les contraintes normales qui accompagnent le régime de rhéoépaississement (Fig. 1) sont caractéristiques de la Dilatance de Reynolds. Nous essayerons de voir comment ce phénomène de Dilatance peut être lié au rhéoépaississement. Par la suite, l'effet du confinement sur la transition vers le rhéoépaississement est présenté en étudiant l'effet de la taille de l'entrefer sur le rhéoépaississement. Et pour finir, une étude de cette transition en fonction de la concentration est présentée.

4.3.1 Mesures de dilatance

A l'instar des liquides, au voisinage du seuil d'écoulement, les pâtes se déforment par un phénomène profondément collectif. Un déplacement local de l'ordre d'une taille de particule implique généralement des déplacements concertés d'un nombre plus ou moins grand d'autres particules. Sur le plan rhéologique, ceci entraîne un comportement qui

s'apparente à celui des milieux granulaires secs avec, notamment, des efforts normaux importants liés au volume exclu (dilatance) [Van Damme (2002)].

4.3.1.1 Mécanisme de la dilatance de Reynolds

Les efforts normaux qui se développent lors du rhéoépaississement apparaissent également lors de la Dilatance de Reynolds : un matériau granulaire cisailé se dilate dans la direction normale au gradient de vitesse [Lootens (2005)]. L'expérience dite « de la poire » nous montre que le sable ne peut pas se déformer avant de créer plus d'espace entre les grains. [Reynolds (1889)] a énoncé le principe suivant : « *un matériau granulaire fortement compacté, placé dans une enveloppe flexible, voit invariablement son volume augmenter lorsque cette enveloppe est déformée. Si cette enveloppe est inextensible, aucune déformation n'est possible jusqu'à ce que les forces appliquées brisent l'enveloppe ou fractionnent le milieu granulaire* ». Son expérience consiste en une poche élastique pleine de sable surmontée d'un capillaire (Fig. 11a). Le tout est rempli d'eau. Lorsque l'on appuie sur la poche, le niveau de l'eau dans le capillaire descend contrairement à l'intuition. En appuyant sur la poche on déforme le milieu granulaire. Le milieu se dilate donc et l'eau descend remplir les pores ainsi créés. C'est le même phénomène qui explique l'assèchement du sable autour des pieds lors que l'on marche sur le sable mouillé d'une plage. La déformation produite par le pied induit une dilatation du milieu : l'eau descend remplir les pores nouvellement créés. Ce phénomène s'explique par le fait que lors de la déformation d'un empilement dense, les grains doivent donc se désenchevêtrer. Le mouvement relatif des grains va donc induire une diminution de la fraction volumique au cours de la déformation comme schématisé sur la Fig. 11(b).

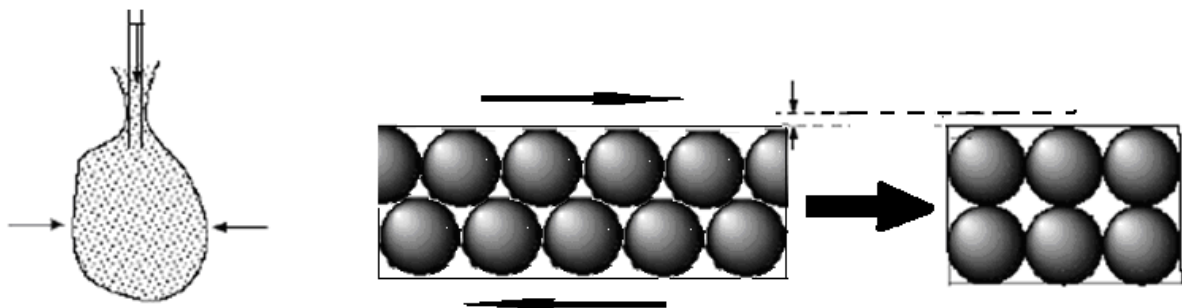


Fig. 11 : (a) Expérience de la « Poire » (b) Mécanisme de la dilatance de Reynolds : déplacement relatif des grains.

Ce comportement est totalement différent de celui d'un solide classique qui voit son volume diminuer sous l'effet d'une compression. C'est un phénomène qui participe à la dynamique de tous les matériaux granulaires. On constate par exemple que dans les avalanches de grains secs, le mouvement est toujours superficiel, et a lieu dans une couche moins dense, parce que dilatée.

4.3.1.2 Protocole expérimental et analyse des résultats

Nous tentons donc de voir si le phénomène de rhéoépaississement peut être dû au confinement et/ou est une conséquence directe de la Dilatance. Si la fécule de maïs est confinée de telle sorte que les grains ne puissent rouler les uns sur les autres, cela peut provoquer un encombrement brusque du système induit par le cisaillement. Or, dans notre

système, les grains sont confinés entre les plans et dans le solvant ; ce dernier fournit une pression d'emprisonnement due à sa tension de surface γ qui est de l'ordre de $P_c \approx \gamma / R = 7000 \text{ Pa}$ (où R est la taille des grains). Cette pression d'encombrement est du même ordre de grandeur que les contraintes normales mesurées lors du rhéoépaississement (Fig. 4).

Pour cela, une géométrie plan – plan est utilisée. Cette géométrie présente l'avantage d'avoir accès aux contraintes normales qui se développent dans le régime de rhéoépaississement pour un entrefer donnée de cette géométrie de mesure. Ainsi, au lieu de travailler à entrefer fixe, comme dans le cas habituel (Fig. 4), nous travaillons à entrefer variable en consignnant l'effort normal à zéro. Dans ce cas, le rhéomètre ajuste librement l'entrefer pour atteindre la valeur désirée de l'effort normal. En effet, lorsqu'on applique un taux de cisaillement supérieur à celui pour lequel une augmentation abrupte de la viscosité est observée, la suspension rhéoépaissit et développe des contraintes normales importantes. L'assignation à zéro des contraintes normales entraîne alors un ajustement de la taille de l'entrefer : l'entrefer augmente et fait tendre les contraintes normales vers zéro.

Un exemple de mesure est montré sur la Fig.12, où, pour un entrefer initial donné (0.8 mm), nous avons imposé un taux de cisaillement supérieur au taux de cisaillement critique d'initiation du rhéoépaississement observé pour cette taille d'entrefer.

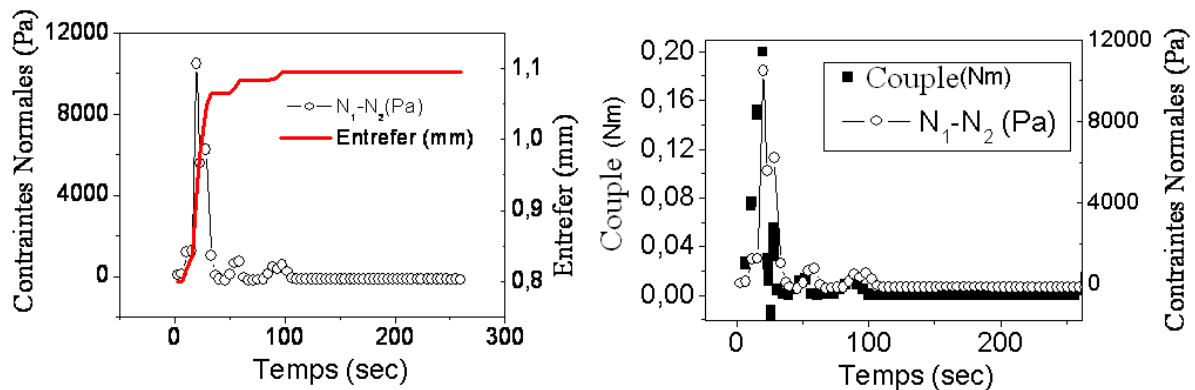


Fig.12 : Deux expériences indépendantes de cisaillement plan-plan à 1.6 s^{-1} , contrainte normale consignée à zéro. (a) Evolution au cours du temps de l'entrefer et de la contrainte normale. (b) Evolution au cours du temps du couple et de la contrainte normale.

Dès le début du cisaillement, on observe des efforts normaux qui deviennent de plus en plus importants (Fig.12) ; cette bouffée d'efforts normaux due à la dilatance de la suspension correspond de plus à une augmentation de la viscosité de la suspension (Fig.12b) : nous sommes bien dans le régime rhéoépaississant. En même temps, on observe une augmentation de l'entrefer (Fig.12a). Cette augmentation fait tendre les efforts normaux vers zéro, et a lieu jusqu'à une disparition totale du rhéoépaississement (le couple diminue parallèlement aux contraintes normales et tend vers une valeur beaucoup plus faible) : **il n'y a donc plus de rhéoépaississement si on laisse le système se dilater librement.**

En répétant cette expérience pour différents taux de cisaillement et toujours pour un même entrefer initial, on obtient la variation de l'entrefer en fonction du taux de cisaillement. En effet, l'application de taux de cisaillement de plus en plus importants favorise une dilatation de plus en plus forte et donc une augmentation de la taille d'entrefer plus importante. Ainsi, la dilatation maximale permettant à la suspension de couler librement sans

développer de contraintes normales est déterminée en fonction du taux de cisaillement appliqué. La Fig. 13(a) montre l'évolution temporelle de la taille de l'entrefer pour divers taux de cisaillement. Lorsque le taux de cisaillement appliqué est inférieur au taux de cisaillement critique de rhéoépaississement, le système s'écoule normalement sans rhéoépaississement visible et l'entrefer reste constant pendant toute la durée du cisaillement. En revanche, l'application de taux de cisaillement plus importants favorise le rhéoépaississement de la suspension qui développe des contraintes normales très importantes. Dans ce cas, l'échantillon se dilate et la taille de l'entrefer augmente d'avantage pour atteindre la taille critique qui permet à la suspension de couler librement sans montrer de rhéoépaississement. La Fig. 13(b) montre l'évolution en fonction du taux de cisaillement de la variation de l'entrefer qui permet à la suspension de couler librement sans contraintes normales.

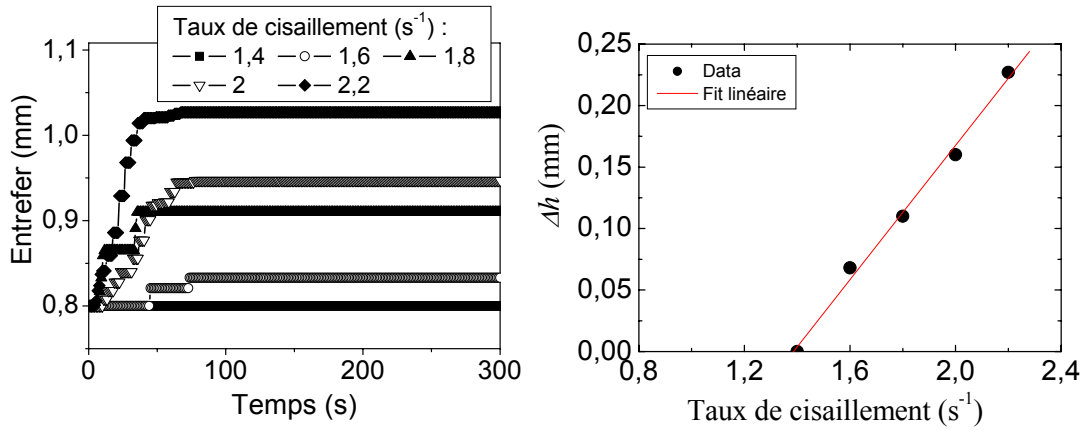


Fig.13 (a) : Evolution de l'entrefer en fonction du temps pour divers taux de cisaillement. (b) Variation Δh de l'entrefer en fonction du taux de cisaillement.

La Fig. 13(b) montre une évolution linéaire de Δh avec le taux de cisaillement. Cette évolution linéaire peut être donnée par

$$\Delta h = \beta \dot{\gamma}_c \quad (4.11)$$

où $\beta = (0.273 \pm 0.013) \text{ mm.s}$. Ce résultat important semble montrer un rôle très important du confinement sur le comportement de rhéoépaississement de cette suspension de fécule de maïs. Dans le paragraphe suivant, l'effet du confinement sur cette transition d'encombrement est étudié

4.3.2 Influence de la taille de l'entrefer

Afin d'étudier l'influence de la taille de l'entrefer sur la transition d'encombrement et notamment sur les paramètres de transition, une cellule plan-plan est utilisée. Cette géométrie présente l'inconvénient de donner des contraintes et taux de cisaillement qui dépendent de la position dans l'entrefer mais aussi de la taille de l'entrefer. Pour un entrefer h et à une position r du centre des disques de cette géométrie, le taux et la contrainte de cisaillement sont donnés par $\dot{\gamma} = 2\pi\Omega/h$ et $\sigma = 3C/2\pi r^2$ où Ω la vitesse de rotation et C le couple. Cependant, pour une taille d'entrefer donnée, la contrainte et le taux de cisaillement ont été calculés pour $r = R$, le rayon des plans. Dans ce cas, le taux de cisaillement y est maximum et favorise ainsi un rhéoépaississement de la suspension confinée.

Néanmoins, cette géométrie a l'avantage d'une facilité d'ajustement du cisaillement (Ω et h) et le fait que l'éjection de l'échantillon de la périphérie des disques se produit sous des taux de cisaillement assez élevés. En plus, cette géométrie permet d'avoir accès aux contraintes normales. Les expériences sont effectuées avec une géométrie plan-plan striée de 40 mm de diamètre. Différentes tailles d'entrefer sont utilisées.

Ainsi, la Fig.14a montre l'évolution de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement lors d'une lente montée logarithmique du taux de cisaillement (voir §4.1.1) et ce pour différentes tailles d'entrefer. Aux bas taux de cisaillement, un comportement rhéofluidifiant est observé avec une viscosité qui diminue. Ce comportement est suivi d'un comportement rhéoépaississant très marqué pour un taux de cisaillement critique. Une observation essentielle reste le fait que ce taux de cisaillement critique de rhéoépaississement dépend fortement de la taille de l'entrefer. En plus, l'augmentation brusque de la viscosité va de pair avec l'apparition d'efforts normaux très importants (Fig. 14b).

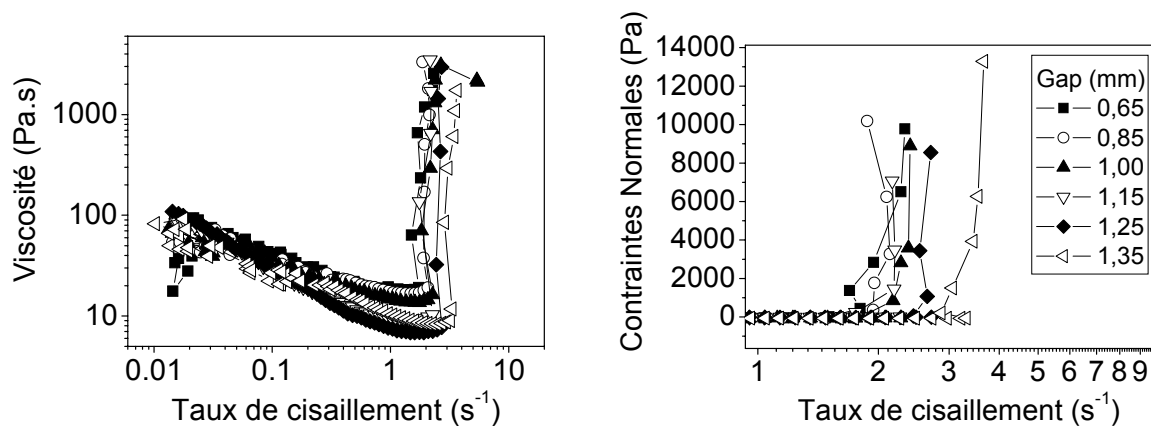


Fig. 14 : (a) Evolution de la viscosité apparente (b) des contraintes normales en fonction du taux de cisaillement pour différentes tailles d'entrefer.

On peut ainsi définir le taux de cisaillement critique aussi bien comme celui pour lequel la viscosité apparente augmente que celui pour lequel les efforts normaux commencent à se développer : on observe que tous les deux sont du même ordre de grandeur et semblent augmenter linéairement avec l'entrefer avant de se saturer pour les grandes tailles d'entrefer (Fig. 15).

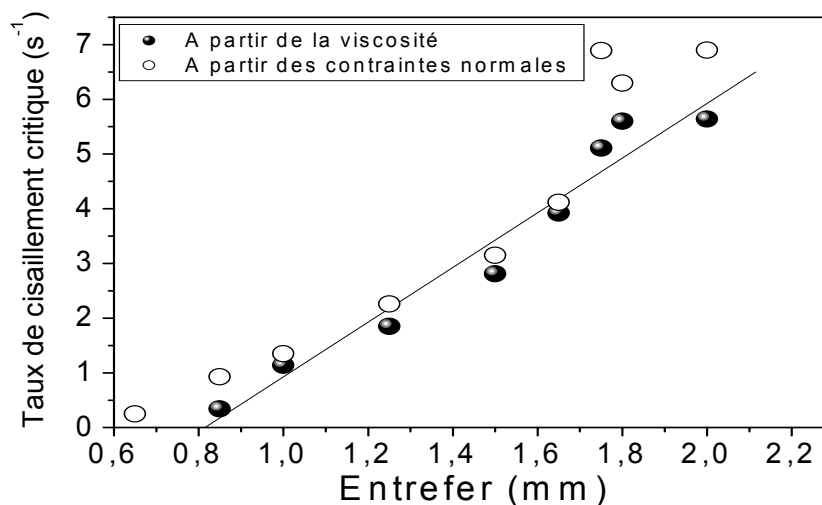


Fig. 15 : Evolution du taux de cisaillement critique de rhéoépaississement en fonction de la taille de l'entrefer

Cependant, il faut noter une observation essentielle et très importante : cette évolution linéaire du taux de cisaillement critique avec l'entrefer est obtenue seulement lorsque l'excédent de suspension qui déborde après confinement est soigneusement enlevé. Si on laisse quelque *ml* de pâtes autour de l'entrefer et en contact avec l'échantillon dans l'entrefer (Fig. 16), le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement devient plus important et n'évolue plus avec l'entrefer

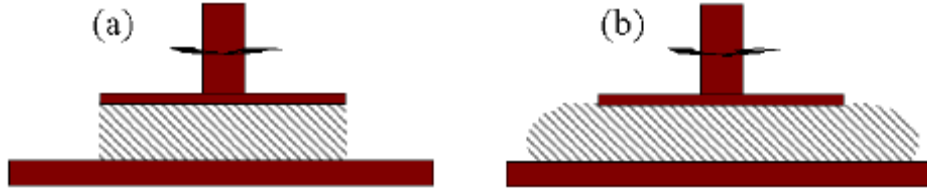


Fig. 16 : Schématisation du confinement en plan – plan : (a) sans surplus de pâte ; (b) avec un surplus de pâte.

La valeur de ce taux de cisaillement reste du même ordre de grandeur de celui obtenu en rhéométrie locale (Fig.10) mais aussi en rhéométrie classique avec une cellule de couette de 6.5 mm d'entrefer (Fig. 1a).

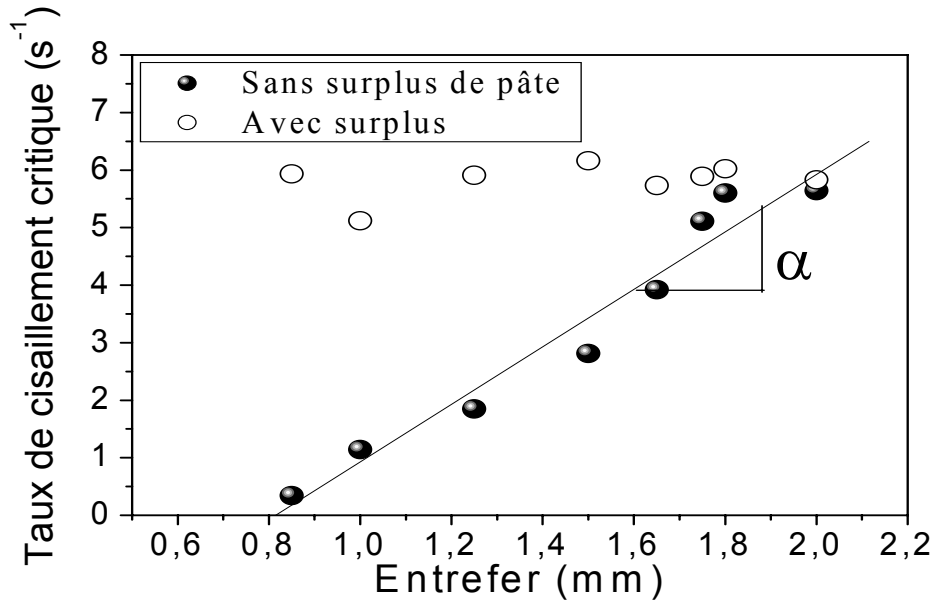


Fig. 17 : Effet du confinement du le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement.

Ce résultat semble confirmer l'existence d'un taux de cisaillement critique de rhéoépaississement qui reste intrinsèque au matériau. Ce taux de cisaillement obéit :

$$\begin{cases} \dot{\gamma}_{c_{Mesuré}} = \dot{\gamma}_{c_{Intrinsèque}} - \alpha h & (h \leq h_c) \\ \dot{\gamma}_{c_{Mesuré}} = \dot{\gamma}_{c_{Intrinsèque}} & (h > h_c) \end{cases} \quad (4.12)$$

où h , la taille d l'entrefer ; $\dot{\gamma}_{c_{Intrinsèque}} \approx 5 \text{ s}^{-1}$; α une constante et elle vaut : $\alpha \approx (4.99 \pm 0.44) \text{ s}^{-1} \text{ mm}^{-1}$ et $\dot{\gamma}_{c_{Mesuré}}$ le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement lorsque le système est suffisamment confiné.

Par ailleurs, cette évolution linéaire du taux de cisaillement critique de rhéoépaississement avec la taille de l'entrefer présente une similitude très intéressant par rapport aux résultats de dilatance montrées sur la Fig. 13 (b) et représentés par la relation (4.11). En effet, ces deux graphes présentent des pentes qui sont inverses l'une de l'autre ($\alpha = 1/\beta$). Ce résultat constitue ainsi une preuve quantitative que la dilatance est responsable de cette évolution du taux de cisaillement critique de rhéoépaississement avec la taille de l'entrefer.

En plus, l'existence de ce taux de cisaillement intrinsèque est d'ailleurs confirmée sur la Fig. 18 où nous montrons l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement de la même suspension de fécule de maïs dans diverses géométries de mesures. Dans le cas d'une géométrie plan – plan, de même que pour le cône –plan, les mesures ont été réalisées avec un surplus de pâte débordante comme cela a été montré sur la Fig. 16. Le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement ainsi obtenu devient indépendant de la géométrie de mesure : il est aussi indépendant de la taille de l'entrefer. Dans le cas d'une cellule de Couette ou de type Vane, nous avons observé que la taille du « fond » avait un même effet sur le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement.

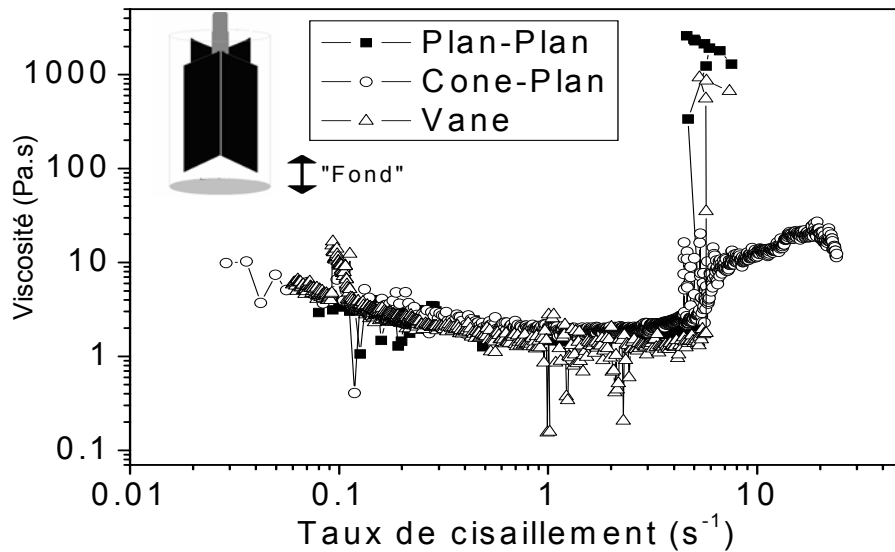


Fig. 18 : Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour diverses géométries de mesures

On comprend ce phénomène en remarquant que l'excédent de suspension se comporte comme un réservoir permettant au système de se dilater et donc de retarder le rhéoépaississement. De la même façon, on comprend que le rhéoépaississement survienne à la fin du régime de localisation : tant que l'écoulement est localisé, la zone morte agit comme un réservoir permettant à la zone en écoulement de se dilater ; ça n'est plus possible à la fin du régime de localisation : lorsque tout le matériau s'écoule, il est désormais confiné entre 2 parois rigides.

Par ailleurs, le régime de rhéoépaississement de cette suspension de fécule de maïs est toujours accompagné d'une augmentation très abrupte de la viscosité lorsqu'un taux de cisaillement critique est atteint. Ce type de comportement est qualifié de rhéoépaississement discontinu contrairement au rhéoépaississement continu qui présente une augmentation très peu prononcée de la viscosité avec le taux de cisaillement [Holmes (2005), Cates et al (2002)]. Ce rhéoépaississement discontinu est ainsi observé avec le plan – plan et la géométrie à ailettes « Vane ». Cependant, les faibles valeurs de viscosité dans le régime rhéoépaississement observées avec le cône – plan sont une conséquence directe du glissement à la paroi de cette géométrie. En effet, contrairement aux autres géométries utilisées dans le cadre de cette étude, le cône – plan dont nous disposons présente des faces lisses.

4.3.3 Transition d'encombrement : Paramètres pertinents

Le rhéoépaississement se traduit par une rupture de pente de la viscosité ou de la contrainte en fonction du taux de cisaillement. Cette transition peut être continue ou discontinue [Hoffman (1998)]. Dans le cas d'une transition discontinue, la viscosité augmente de plusieurs ordres de grandeurs ; augmentation qui peut entraîner le blocage de l'écoulement. Cette transition s'accompagne ainsi d'un saut de contrainte important. Ainsi, contrairement au taux de cisaillement critique de rhéoépaississement, la contrainte critique de rhéoépaississement reste indépendante du confinement et donc de la taille de l'entrefer. Ceci est illustré sur la Fig. 19

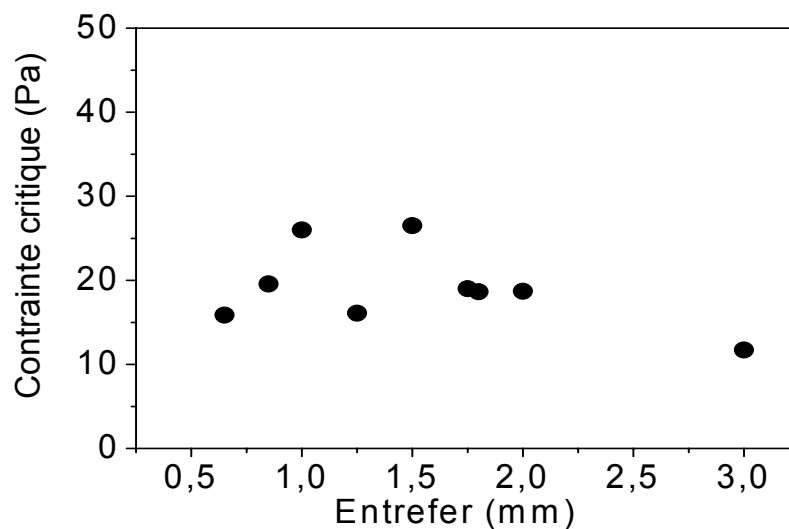


Fig. 19 : Evolution de la contrainte critique de rhéoépaississement en fonction de l'entrefer

4.3.3.1 Effet de la concentration sur la transition d'encombrement

Dans cette partie, nous présentons l'effet de la concentration sur les grandeurs caractéristiques de la transition vers le régime rhéoépaississant. Cette étude est réalisée avec une géométrie de type vane avec un large entrefer (6,5 mm). En effet, nous avons jugé l'utilisation de cette taille d'entrefer plus prudent dans la mesure où le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement devenait intrinsèque lorsque la suspension était « moins »

confinée, contrairement aux cas les plus confinés où une évolution linéaire de ce taux de cisaillement critique est observée (Fig. 17). Nous appliquons ainsi, pour une concentration donnée, une lente montée logarithmique du taux de cisaillement de 0.01 à 100 s^{-1} pendant une durée de 300 secondes et nous mesurons la viscosité de la suspension.

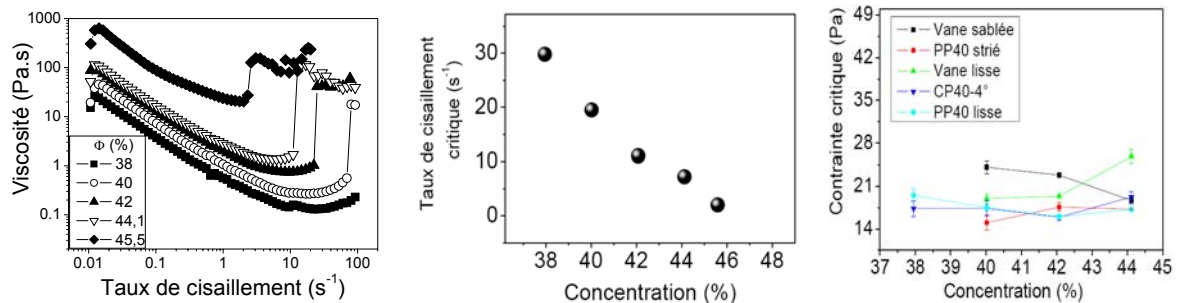


Fig. 20 : (a) Evolution de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement pour différentes d'une suspension de fécule de maïs. Mesures effectuées avec une géométrie de type vane d'un entrefer de 6.5mm. (b) Evolution du taux de cisaillement critique de rhéoépaississement en fonction de la concentration. (c) Evolution de la contrainte critique de rhéoépaississement en fonction de la concentration et ce pour différentes géométries de mesure

La Fig. 20 (a) montre la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour différentes fractions volumiques. Aux bas taux de cisaillement, on observe un comportement rhéofluidifiant. A partir d'un certain taux de cisaillement, une augmentation très brusque de la viscosité est observée : c'est le phénomène de rhéoépaississement. Le taux de cisaillement critique d'initiation du rhéoépaississement dépend fortement de la concentration de la suspension : il diminue lorsque la concentration augmente.

La Fig. 20 (b) montre l'évolution du taux de cisaillement critique de rhéoépaississement en fonction de la concentration. Il diminue avec la concentration. Nous remarquons aussi que le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement tend vers zéro pour une fraction volumique de l'ordre de 0.47. Or dans le cas d'une suspension de particules monodisperses, le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement tend vers zéro pour des fractions volumiques de l'ordre de 0.63 qui représente la fraction d'empilement maximum lorsque les particules entrent en contact les unes des autres. Dans ces conditions, aucun écoulement ne peut se mettre en place. Il semble clair dans tous les cas que toute augmentation de la fraction volumique permettrait de réduire le taux de cisaillement critique pour lequel le rhéoépaississement a lieu. Ce résultat, très connu, est bien décrit dans la revue bibliographique faite par Barnes sur ce sujet [Barnes (1989)]

Contrairement au taux de cisaillement critique, la contrainte critique de rhéoépaississement reste indépendante avec la concentration (Fig. 20c). Ce résultat est en accord avec ceux de [Marenzano et Wagner (2001)] qui concluent que le rhéoépaississement dépend de la contrainte. Cependant, il faut signaler le fait que l'analyse de Marenzano reste basée sur des suspensions présentant des forces électrostatiques. Ce qui n'est peut être pas le cas pour une suspension de fécule de maïs qui est considérée comme une suspension de particules dures (ni de Van Der Waals, ni électrostatique).

Par ailleurs, à la limite de la transition vers le régime d'encombrement, il est possible de définir une « viscosité » critique η_c telle que $\eta_c = \sigma_c / \dot{\gamma}_c$. Cette relation est vérifiée par l'homogénéité constatée de la suspension jusqu'à la limite du rhéoépaississement (Fig. 6b).

La Fig. 21 montre l'évolution de cette « viscosité » critique en fonction de la concentration et pour différentes géométries de mesures.

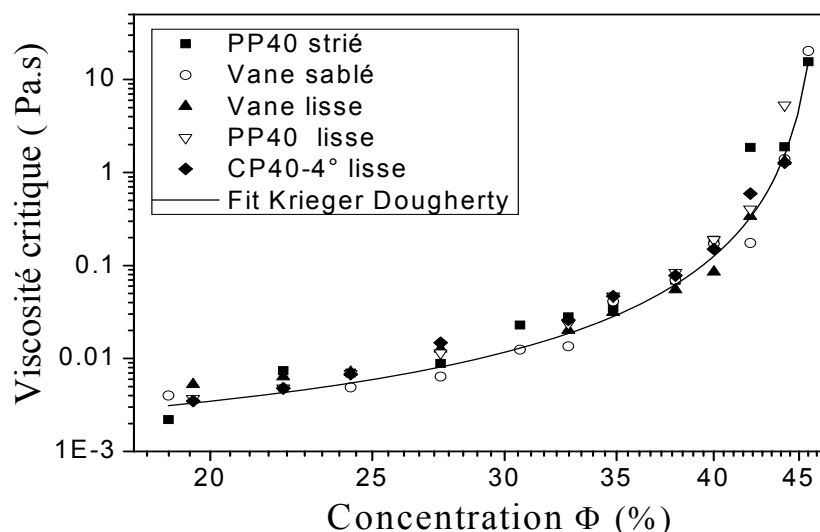


Fig. 21 : Viscosité lors de la transition d'encombrement en fonction de la concentration et ce, pour différentes géométries. L'ajustement donne une fraction volumique d'empilement maximum de 46.59% avec $n = 2.6$

Nous obtenons une évolution avec la concentration selon une loi de type Krieger – Dougherty $\eta = \eta_0(1 - \Phi / \Phi_m)^{-n}$ avec η_0 la viscosité du solvant (l'eau) et Φ_m l'empilement maximum. Ainsi, l'ajustement avec ce modèle conduit un empilement maximum de 46.59% qui reste très éloigné de l'empilement maximum dans le cas d'une suspension de sphères dures. Cependant, cette valeur reste raisonnable dans la mesure où, expérimentalement, il devient presque impossible de dépasser une concentration de 47% dans le cas d'une suspension de fécule de maïs. En effet, avec une telle concentration, une partie des particules de fécule reste sèche, l'eau se trouvant en quantité insuffisante pour imbiber entièrement l'espace entre les grains d'amidon. De plus, cette valeur reste en parfait accord avec les résultats de la Fig. 20 (b) où le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement tend vers zéro à une fraction volumique de l'ordre de 0.47.

Cette faible valeur de la fraction volumique maximum reste probablement liée à la forme des grains de fécule de maïs et surtout à la microstructure de la fécule de maïs. La rugosité seule ne peut pas expliquer cette faible valeur. De plus, les particules étant polydisperses, la fraction volumique maximum devrait être plus importante. En revanche, l'aspect micro-structurel peut avoir un effet plus important sur la fraction volumique solide. Comme, nous l'avons évoqué dans le chapitre 3, une suspension d'amidon n'est pas essentiellement des grains dans l'eau : elle présente une composition chimique assez variée selon l'origine botanique. Dans le cas de la fécule de maïs, outre l'amylose et l'amylopectine qui sont les principaux composants, les lipides sont les constituants non glucidiques les plus importants. On distingue les lipides de surface des grains d'amidon des céréales constitués de triglycérides (facilement extractibles par des solutions eau – butanol) et les lipides internes, essentiellement monoacylés (ils nécessitent une gélification pour être récupérables par des solvants polaires). Ces lipides internes sont en quantité limitée dans les amidons de tubercules ou de légumineuses, et en quantité supérieure dans les amidons de céréales (de 0.6 à 0.8 % pour le maïs et de 0.8 à 1.2 % pour le blé). Ils ont la

capacité de former des complexes d'inclusion dans l'hélice d'amylose. Cette fraction lipidique a une influence non négligeable sur les propriétés physico-chimiques de l'amidon et joue un rôle essentiel au niveau de la transformation de l'amidon [Le Meur (1984)].

Il est possible de retrouver, en plus, une fraction azotée qui est constituée de protéines, d'enzymes, d'acides aminés et d'acides nucléiques. Cette fraction généralement trouvée en surface est abondante dans l'amidon de blé [Seguchi et Yamada, (1989)]. La présence de protéines affecte principalement les propriétés rhéologiques et l'aptitude des grains d'amidon à l'hydrolyse enzymatique. A côté de l'azote, la fraction minérale est essentiellement composée de phosphore. L'amidon de pomme de terre contient une fraction importante de phosphate représentant de 0,06 à 0,1 % de la matière sèche. Ces phosphates confèrent à l'amylopectine de pomme de terre des propriétés polyélectrolytes (échangeur de cations) [Palasinski, (1980)]. Les sites de phosphorylation varient avec le génotype de l'amidon de pomme de terre [Muhrebeck et Tellier, (1991)].

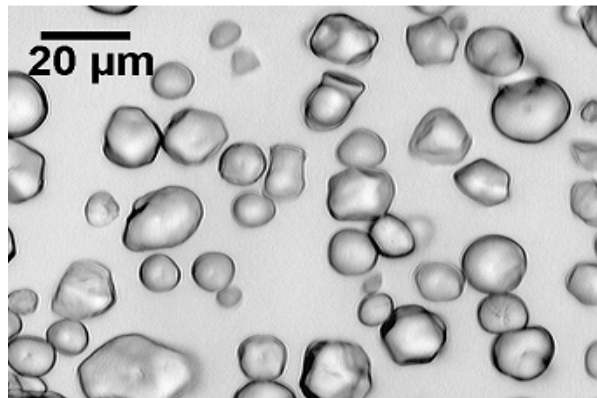


Fig. 22 : Grains d'amidon de maïs dans l'eau pure (Grossissement x 40)

4.3.3.2 Mesures dynamiques : Mise en évidence d'une déformation critique

En plus de ces mesures viscosimétriques, nous avons effectué des mesures en mode dynamique. Lorsque des particules d'amidon sont dispersées dans la solution de CsCl, elles peuvent, à forte fraction volumique, se comporter comme un « solide » avec un module élastique supérieur au module visqueux [Mason et Weitz (1995) ; Radiman et al. (1998) ; Dawson et al. (2001)]. La Fig. 23 illustre une évolution typique des modules élastique G' et de perte G'' en mode oscillatoire (1Hz) à contrainte imposée (0.001 à 100Pa) d'une telle suspension. A faible contrainte (déformation), G' est constant et $G' \approx 10 G''$: il s'agit du domaine linéaire et la suspension se comporte comme un solide viscoélastique. Au-delà d'une contrainte seuil, la suspension commence à s'écouler avec $G'' > G'$. Nous utilisons le point d'intersection des courbes de G' et de G'' pour définir la transition entre un régime « solides » et un régime « fluide ». Cette contrainte de croisement des modules viscoélastiques augmente avec la fraction volumique (Fig. 24a). Si nous augmentons encore la contrainte de cisaillement, une légère augmentation du module de perte G'' est observée. Cette augmentation continue et a lieu jusqu'à ce que de fortes instabilités non linéaires apparaissent pour une valeur critique de la contrainte : c'est le début du rhéoépaississement. Cette contrainte limite traduit alors la transition entre l'état fluide et un état dit d'encombrement (Jamming).

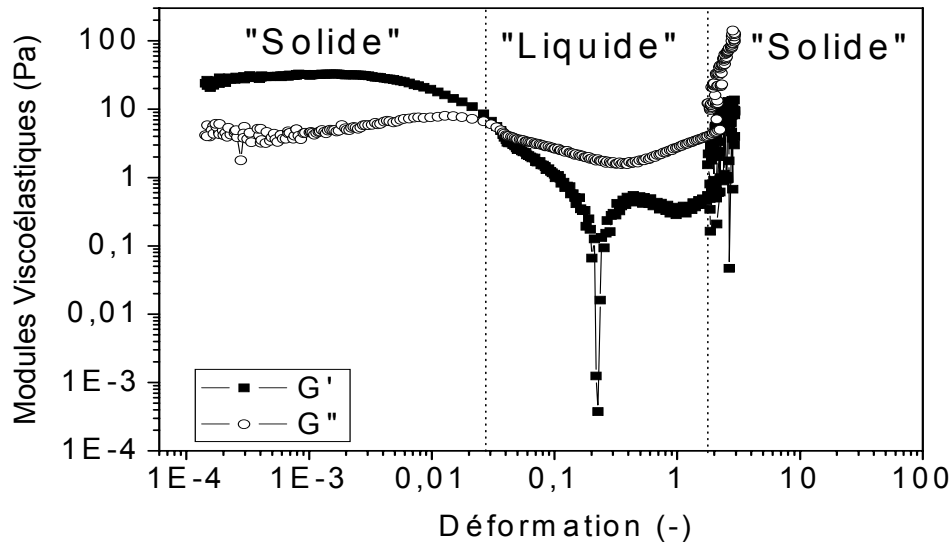


Fig. 23: Evolution en fonction de la contrainte des modules élastique (G') et de perte (G'') d'une suspension concentrée de fécule de maïs ($\Phi = 0.44$) mesurée en mode dynamique (1 Hz) dans une géométrie de type vane.

La tendance générale de cette contrainte critique (Fig. 24b) reste indépendante de la fraction volumique et est du même ordre de grandeur que celle obtenue en mode viscosimétrique (Fig. 20c).

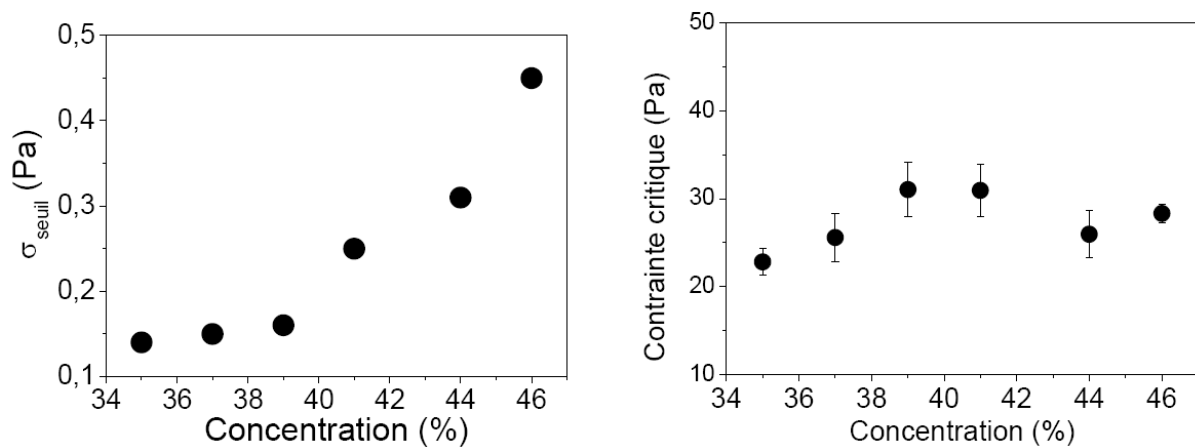


Fig.24 : Evolution en fonction de la concentration (a) de la contrainte seuil d'écoulement. (b) de la contrainte critique de rhéoépaississement.

En somme, les mesures en oscillation comme en viscosimétrie semblent montrer que la transition vers le régime de rhéoépaississement s'opère pour une contrainte critique qui reste indépendante de la fraction volumique, contrairement au taux de cisaillement critique de rhéoépaississement. Ce dernier diminue avec la fraction volumique (Fig. 20). En plus, nous avons déjà vu que cette même contrainte critique restait indépendante du confinement c'est-à-dire de la taille de l'entrefer. Ces observations semblent confirmer les résultats expérimentaux de [Marenzano et Wagner (2001)] qui estiment que la contrainte critique de rhéoépaississement reste le seul paramètre pertinent pour décrire la transition d'encombrement. Cependant, les mesures oscillatoires nous incitent à nous demander si la

contrainte critique mesurée lors cette transition reste indépendante de la fréquence de sollicitation. En effet, à cette contrainte critique dite d'encombrement correspond une déformation critique de l'ordre de l'unité ($\gamma_c = 1.5$).

La Fig. 25 (a) montre l'évolution des contraintes normales et du module élastique dans un cisaillement plan à déformation imposée (rampe logarithmique de 0.01 à 2 pendant 300 secondes) dans un entrefer de 1mm et pour une fréquence de 1Hz.

Aux faibles taux de déformation, le module élastique diminue avec la déformation : on est dans le régime « liquide » montré dans la Fig. 23 où un écoulement est observé. Dans ce régime, les contraintes normales restent nulles comme nous l'avons précédemment décrit. En revanche, à partir d'une déformation critique de l'ordre de l'unité, le module élastique et les contraintes normales augmentent brusquement : on est dans le régime « solide » correspondant à la transition de rhéoépaississement. Cette déformation critique reste indépendante de la taille de l'entrefer mais aussi de la fréquence. La Fig. 25 (b) montre l'évolution de la déformation critique de rhéoépaississement en fonction de la taille de l'entrefer et pour différentes fréquences de sollicitation.

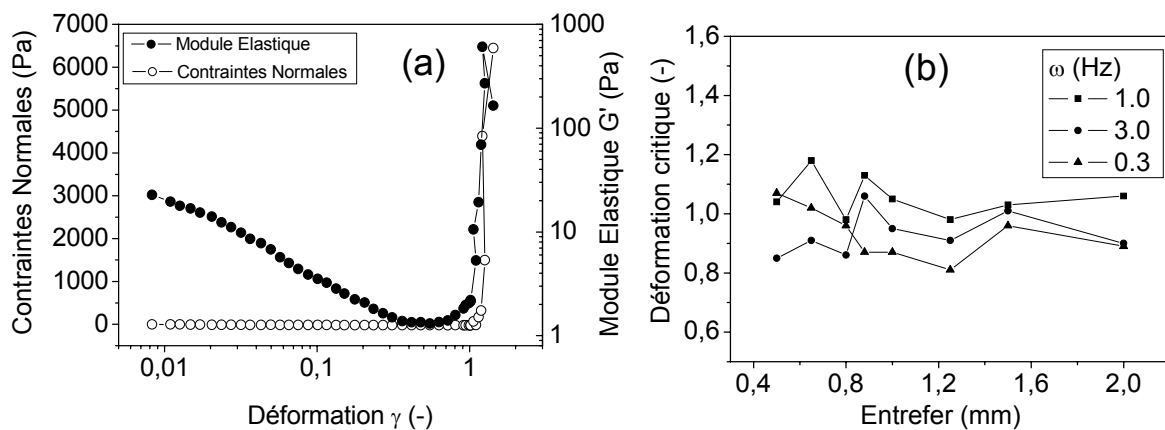


Fig. 25 : (a) Evolution du module élastique et des contraintes normales en fonction de la déformation pour entrefer de 1mm et pour 1Hz. (b) Déformation critique de rhéoépaississement en fonction de l'entrefer et pour différentes fréquences.

L'existence de cette déformation critique de rhéoépaississement et surtout sa valeur très proche de l'unité conforte l'idée selon laquelle la Dilatance est responsable du rhéoépaississement. En effet, une déformation de l'ordre de l'unité correspond au déplacement d'un grain par rapport à sa taille ce qui est compatible au principe de la Dilatance introduite par Reynolds (Fig. 11b).

Par ailleurs, les résultats mis en évidence sur la Fig. 23 montrent explicitement qu'il existe deux contraintes critiques pour lesquelles la viscosité de la suspension devient infinie : tout d'abord, à l'approche de la limite d'élasticité du seuil d'écoulement, la viscosité diverge de façon continu, en accord avec les observations faites à partir des mesures d'IRM : l'écoulement est régi par un comportement proche de celui d'un fluide d'Herschel – Bulkley. Deuxièmement, à la contrainte critique de rhéoépaississement, un saut discontinu de la viscosité est observé. Ces observations semblent montrer une transition « solide – liquide – solide ». En effet, l'application de faibles contraintes de cisaillement montre un comportement

élastique avec $G' \approx 10 G''$: la suspension est insensible aux sollicitations et ce comportement est analogue à celui d'un « solide » avec des viscosités très importantes. La transition solide – liquide est caractérisée par la contrainte seuil, contrainte pour laquelle $G' \leq G''$: la suspension commence à s'écouler et sa viscosité diminue avec la contrainte. Ce régime devient très vite limité par l'encombrement du système induit par le cisaillement.

Par ailleurs, ces résultats ressemblent fortement à la théorie selon la quelle le rhéoépaississement serait due à une transition de « *reentrence Jamming* » [Sellito and Kurchan (2005)]. Cette théorie introduit un concept de forces entropiques entre particules. Ces auteurs considèrent que, dans une suspension concentrée, l'application d'une contrainte de cisaillement induit une transition de blocage à travers les interactions hydrodynamiques. Mais dès que le cisaillement cesse, la contrainte demeure et reste soutenue plutôt par les forces entropiques entre particules que les forces hydrodynamiques.

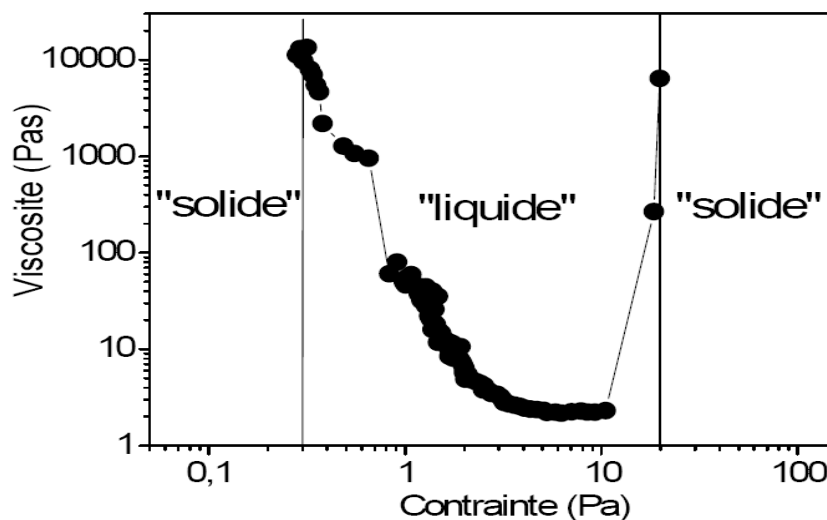


Fig. 26 : Evolution de la viscosité en fonction de la contrainte appliquée : Mise en évidence de la transition de « *reentrence Jamming* »

4.3.3.3 Nature de la transition

L'hypothèse de dilatance étant vérifiée, elle implique, comme dans les milieux granulaires secs, des contacts directs. L'augmentation brusque de viscosité et des contraintes normales pourrait résulter de la dissipation frictionnelle entre particules et/ou entre structures particulières, associée à un effort de cisaillement supplémentaire ΔF_f , sous l'effet de la force normale F_N [Lootens (2004)]. Dans ces conditions, la loi de Coulomb prévoit que le rapport que le rapport des contraintes de cisaillement et des contraintes normales devrait donner le coefficient de friction effectif selon la relation $\sigma = \mu \sigma_N$ avec σ_N les contraintes normales.

La Fig. 27 (a) montre l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction des contraintes normales, pour différentes tailles d'entrefer d'une géométrie plan-plan. Bien que les résultats soient assez dispersés, nous obtenons un comportement assez général : les contraintes normales évoluent linéairement avec les contraintes de cisaillement. Cette linéarité

permet ainsi de définir le coefficient de friction effectif de la suspension ; nous trouvons une valeur de 0.61 ± 0.01

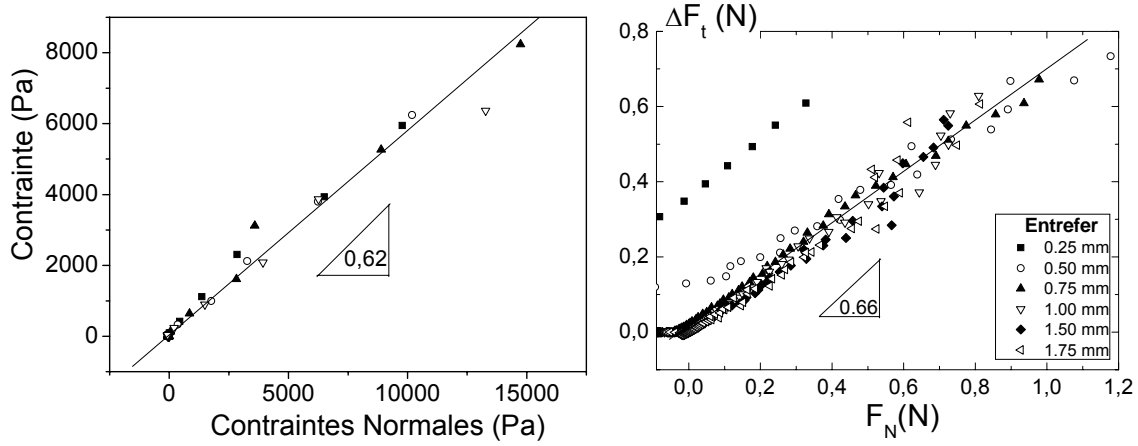


Fig. 27 : (a) Proportionnalité entre les contraintes normales et de cisaillement pour diverses tailles d'entrefer. (b) : Corrélation entre ΔF_t et F_N pour diverses tailles d'entrefer

Cependant, si l'on tient compte de l'inhomogénéité du taux de cisaillement en géométrie plan – plan, une correction a été apportée par [Lootens (2004)] qui consiste à considérer que seule une couronne de pâte comprise en un rayon minimum r_{\min} pour lequel $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_c$ et le rayon du disque R , de rayon moyen $r_{\text{moy}} = (r_{\min} + R)/2$, est soumise à un taux de cisaillement supérieur à $\dot{\gamma}_c$. Compte tenu de la relation contrainte – couple de cisaillement dans le rhéomètre ($\sigma = 3C / 2\pi R^3$), la loi de Coulomb devient :

$$\Delta F_t = \frac{\pi R^2 (\sigma - \sigma_c)}{1 + \frac{\dot{\gamma}_c}{\dot{\gamma}}} = \mu F_N \quad (4.13)$$

La Fig. 27(b) montre qu'il y a une bonne corrélation linéaire entre ΔF_t et F_N , confortant l'idée d'un frottement de type Coulomb. Le coefficient de friction ainsi obtenu ne dépend pas de la taille de l'entrefer et est de l'ordre de 0.66 ± 0.01

Au final, dans les contacts qui semblent s'établir lors du rhéoépaississement, le fluide interstitiel est expulsé de l'espace entre particules. Il s'agirait donc de contacts "secs". Dans ce cas, le rhéoépaississement pourrait être considéré comme une transition d'un régime de **lubrification** vers un régime **frictionnel** suite à un encombrement de l'écoulement. Cet encombrement est favorisé par un contact direct entre grains induit par le cisaillement.

4.4 Conclusion

Ces différents travaux ont permis d'étudier qualitativement mais aussi quantitativement le comportement rhéologique d'une suspension concentrée de fécule de maïs et plus particulièrement le rhéoépaississement. Les principaux résultats se présentent ainsi :

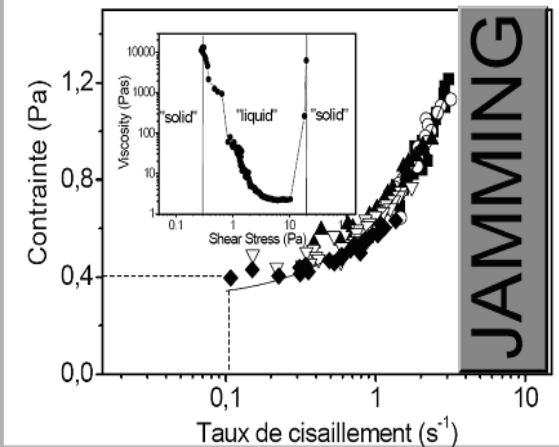
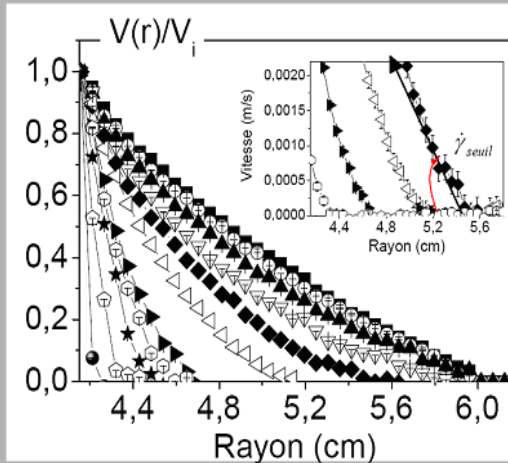
(i) le taux de cisaillement critique d'initialisation du rhéoépaississement dépend très fortement du confinement ; il évolue linéairement avec la taille de l'entrefer et il est d'autant plus faible que la taille de l'entrefer de la géométrie de mesure est faible. Nous montrons que cette évolution linéaire est une conséquence directe de la Dilatance observée sur cette suspension sous cisaillement. En effet, à partir de mesures de Dilatance, nous avons montré que l'application d'un taux de cisaillement supérieur au taux de cisaillement critique de rhéoépaississement favorise un dilatace de la suspension. En plus, nous avons remarqué que l'épaisseur de pâte dilatée évolue linéairement avec le cisaillement appliqué. Cependant, cette dépendance du taux de cisaillement critique avec le confinement n'est observée que lorsque la suspension était suffisamment confinée ; les géométries à entrefer large ou même lorsque la suspension bien confinée restait toujours en contact avec quelques ml de matière rajoutés sur les bords donnaient des taux de cisaillement constants et indépendants de la géométrie. Par ailleurs, le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement dépend de la concentration : il diminue pour une augmentation de la concentration.

(ii) Contrairement au taux de cisaillement critique, la contrainte critique de rhéoépaississement reste constante quelque soit le confinement mais aussi quelque soit la concentration. Par ailleurs, nous avons constaté l'existence d'une déformation critique pour lequel le rhéoépaississement apparaît. Cette déformation critique de l'ordre de l'unité reste indépendante de la fréquence de sollicitation mais également de la taille de l'entrefer. La valeur de cette déformation critique appuie l'idée selon laquelle le rhéoépaississement est une conséquence directe de la Dilatance de Reynolds.

(iii) À partir des mesures de rhéométrie locale par IRM, nous remarquons l'existence d'un seuil d'écoulement grâce à la localisation de l'écoulement aux faibles vitesses de rotation. La portion de suspension cisailée augmente avec la vitesse de rotation. Le rhéoépaississement apparaît à la fin de ce régime localisé lorsque toute la suspension est cisailée et se manifeste par un blocage de l'écoulement suite à une augmentation brusque du couple mesuré sur l'axe du rhéomètre – IRM. Par ailleurs, ces résultats montrent que, sous cisaillement, la suspension subit une transition de type « solide – liquide – solide » avec deux contraintes critiques : la contrainte seuil σ_{seuil} et la contrainte critique de rhéoépaississement σ_c . Ainsi, la transition vers le régime de rhéoépaississement peut être qualifiée de lubrification – frictionnelle avec un coefficient de friction effectif entre particule de l'ordre de 0.6 mettant ainsi en évidence le rôle des contacts grains – grains dans ce régime et montrant que le blocage de l'écoulement était favorisé par la rugosité des particules. En plus, les mêmes particules de fécule de maïs dans une huile de silicone présentent une absence totale de rhéoépaississement. Dans ce cas, les contacts sont vraisemblablement lubrifiés par la présence de l'huile.

RHEOÉPAISSISSEMENT D'UNE SUSPENSION DE FECULE DE MAÏS : UNE TRANSITION SOLIDE – LIQUIDE – SOLIDE

IRM: Localisation et Loi de comportement locale



Localisation $\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{seuil} \\ \dot{\gamma}_{seuil} \end{array} \right.$ Transition « Friction → Visqueux »

Le rhéoépaississement se produit juste à la fin du régime localisé

Rhéoépaississement $\left\{ \begin{array}{l} \sigma_c \\ \gamma_c \\ \dot{\gamma}_c \end{array} \right.$ Transition « Visqueux → Friction »

Mécanisme

Le Rhéoépaississement est accompagné par des contraintes normales très importantes

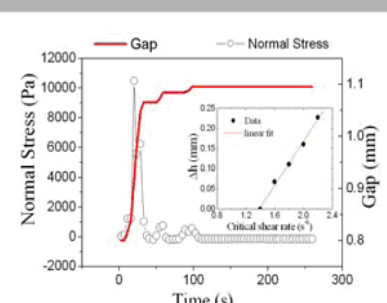
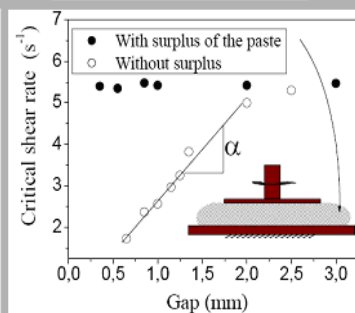
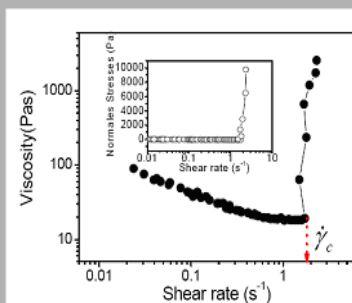
Effet du confinement sur le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement

Quantification de la dilatation: lien avec le rhéoépaississement

$$\dot{\gamma}_{cM} = \dot{\gamma}_{cI} - \alpha h : h \leq h_c$$

$$\dot{\gamma}_{cM} = \dot{\gamma}_{cI} : h = h_c$$

$$\Delta h = \alpha^{-1} \dot{\gamma}_c$$



Rhéoépaississement \longleftrightarrow Dilatance de Reynolds

Références bibliographiques

- B.J. Ackerson and N.A. Clark, “Shear induced melting” *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 123-126 (1981)
- R.A. Bagnold. “Experiments on a gravity-free dispersion of large solid spheres in a Newtonian fluid under shear”. *Proc. R. Soc. Lond. A* **225**, 49-63 (1954).
- H.A. Barnes. “Shear-Thickening ('Dilatancy') in Suspensions of Non aggregating Solid Particles Dispersed in Newtonian Liquids”. *J. Rheol.* **33**, 329-366 (1989).
- Brady, J.F., G. Bossis. Stokesian Dynamics. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **20**, 111-157 (1988).
- J. Brady and J. Morris. “Microstructure of strongly sheared suspensions and its impact on rheology and diffusion”. *Journal of Fluid Mechanics* **348**, 103–139, (1997)
- Bertrand, E., Bibette, J., and Schmitt, V. From shear thickening to shear-induced jamming. *Physical Review E* **66** (2002), 060401.
- J.W. Bender and N.J. Wagner, “Reversible shear thickening in monodisperse and bidisperse colloidal dispersion”. *J. Rheol.* **40**, 899-916 (1996).
- Boersma, W. H., J. Laven, and H. N. Stein, “Shear thickening (dilatancy) in concentrated dispersions,” *AIChE. J.* **36**, 321–332 (1990).
- Boersma, W. H., J. Laven, and H. N. Stein, “Computer simulations of shear thickening of concentrated dispersions,” *J. Rheol.* **39**, 841–860 (1995). Cates et al
- A. Catherall, R.C. Ball, and J.R. Melrose “Shear thickening and order–disorder effects in concentrated colloids at high shear rates”, *J. Rheol.* **44**(1), 1-25 (2000)
- P. Coussot and C. Ancey, “Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes”. *Phys. Rev. E.*, **59**, 4445 (1999)
- P. Coussot et al. “Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids”. *J. Rheol.*, **46**, 573 (2002)
- P. Coussot et al. “Avanlanche behavior in yield stress Fluids”. *Physical Review Letters* **88**, 17, 175501 (2002)
- P. Coussot et C. Ancey « Rhéophysique des Pâtes et des Suspensions ». *EDP Sciences, Paris*, (2001)
- P. Coussot ant C. Ancey. « Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes”. *Phys. Rev. E*, **59**, 4445-4457 (1999).
- P. Coussot and S. Boyer. “Determination of yield stress fluid behaviour from inclined plane test”. *Rheologica Acta*, **34**, 534–543, (1995).

- K. Dawson et al. *Phys. Rev. E*, **63**, 011401, (2001)
- P. D'Haene, J. Mewis and G.G. Fuller, "Scattering dichroism measurements of flow induced structure of a shear thickening suspension" *J. Colloid. Interface Sci.* **156**, 350-358 (1993)
- GDRMiDi, « On dense granular flows », *Europhys. J.E*, **14**, 341, (2004)
- Goodwin, J., and Mercer-Chalmers, J. Flow induced aggregation of colloidal dispersion. *Kluwer Academic Publishers*, 1998.
- H. M. Laun, *Angew. Makromol. Chem.*, **123**, 335 (1984).
- H.M. Laun, R. Bung, S. Hess, W. Loose, O. Hesse, K. Hahn, E. Hadicke, R. Hingmann, F. Schmidt, P. Lindner, *J. Rheol.* **36**, 743 (1992).
- D.A Head, A. Ajdari, and M.E. Cates. "Jamming, hysteresis, and oscillation in scalar models for shear thickening". *Phys. Rev. E*, 64:061509, (2001).
- R.L. Hoffman "Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions. II. Theory and experimental tests". *J. Colloid. Interface Sci.* 46:491–506 (1974)
- R.L. Hoffman, "Discontinuous and Dilatant Viscosity Behavior in Concentrated Suspensions. I. Observation of a Flow Instability". *J. Rheol.* 16, 155-173 (1972).
- R.L. Hoffman "Explanations for the cause of shear thickening in concentrated colloidal suspensions", *J.Rheol* 42, 111-123 (1998).
- C. B. Holmes, M. Fuchs and M. E. Cates, *Europhys. Lett.* 63, 240 (2003).
- N. Huang, G. Ovarlez, F. Bertrand, S. Rodts, P. Coussot and D. Bonn, "Flow of wet granular materials", *Phys. Rev. Lett.*, **94** 028301 (2005)
- N. Huang "Rhéologie des pâtes", *Thèse de Doctorat, Université Paris 6*, (2006)
- R. G. Larson, "The structure and rheology of complex fluids", *Oxford University Press, New York*, (1999).
- Lemaître, A. Origin of a Repose Angle: Kinetics of Rearrangement for Granular Materials. *Phys. Rev. Lett.* 89, 064303 (2002).
- D. Lootens, H. Van Damme, Y. Hémar, P. Hébraud. "Giant stress fluctuations at the jamming transition". *Phys. Rev. Lett.* 95, 268302 (2005).
- D. Lootens "Ciment et suspensions modèles: Ecoulement, Encombrement et floculation" *Thèse de Doctorat, Université Paris 6* (2003)
- D. Lootens, H. Van Damme, Y. Hémar and P. Hébraud "Dilatant Flow of Concentrated Suspensions of Rough Particles". *Phys. Rev. Lett.* **95**, 268302 (2005)
- H. Lombois et al., « Sur le rôle ambigu de la lubrification dans la rhéologie des pâtes granulaires » *Rhéologie*, **7**, 11-21 (2005)

B.J. Marenzano and N. Wagner. “The effect of particle size on reversible shear thickening of concentrated colloidal dispersions”. *Journal of Chemical Physics* 114, **23** , 10514– 10527 (2001).

T.G. Mason. and D.A. Weitz *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2770, (1995)

Marenzano, B.J., N.J. Wagner. Flow-small angle neutron scattering measurements of colloidal dispersion microstructure evolution through the shear thickening transition. *J. Chem. Phys.* 117, 10291-10302 (2002).

L. Marshall and C.L. Zukoski, “Experimental studies on the rheology of hard sphere suspensions near the glass transition”. *J. Phys. Chem.* **94**, 1164-1171 (1990)

J. Merlose and R. Ball. “The pathological behaviour of sheared hard spheres with hydrodynamic Interactions ». *Europhysics Letters* **32**, 6, 535–540, (1995)

Melrose, J.R. and Ball, R.C. Continuous shear thickening transitions in model concentrated colloids-The role of interparticle forces. *J. Rheol.* 48, 937-960 (2004).

M. Le Meur, « L’amidon de maïs : comportement rhéologique, rôle des lipides en technologie ». *Thèse, Université de Nantes*, (1984).

F.S. Merkt, et al “Persistent holes in a fluid”. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 184501, (2004)

P. Muhrbeck, C. Tellier, “Determination of the Phosphorylation of Starch from Native Potato Varieties by P NMR”. *Starch*, **43**, 23-27, (1991).

P. Moller et al. “Yield stress and thixotropy: on the difficulty of measuring yield stresses in practice” *Soft Matter*, **2**, 274–283, (2006)

Ovarlez, G., F. Bertrand, S. Rodts. Local determination of the constitutive law of a dense suspension of noncolloidal particles through magnetic resonance imaging. *J. Rheol.* 50, 256-292 (2006).

Parsi, F., and Gadala-Maria, F. Fore-and-aft asymmetry in a concentrated suspension of solid spheres. *Journal of Rheology* 31 (1987), 725.

M. Palasinski , *Über Die Phosphorsäure der Kartoffelstärke*. *Starch*, **32**, 405-408, (1980).

S. Radiman, C. Toprakcioglu, S.R. Williams, and J. Müller, *Phys. Rev. E*, **58**, 6073, (1998)

Raghavan, S., and Khan, S. Shear thickening response of fumed silica suspensions under steady and oscillatory shear. *Journal of Colloid and Interface Science* 185 (1997), 57–67

Raynaud, J.S., P. Moucheron, J.C. Baudez, F. Bertrand, J.P. Guilbaud, P. Coussot. Direct determination by NMR of the thixotropic and yielding behavior of suspensions. *J. Rheol.* 46, 709-732 (2002).

Rodts, S., F. Bertrand, S. Jarny, P. Poullain, P. Moucheron. Développements récents dans l'application de l'IRM à la rhéologie et à la mécanique des fluides. *C.R. Chimie* **7**, 275 -282 (2004).

M. Seguchi, Y. Yamada, “Study of Proteins Extracted from the Surface of Wheat Starch Granules with Sodium Dodecyl Sulfate”. *Cereal Chem.*, **66**, 193-196, (1989).

M. Sellitto and J. Kurchan, “Shear-Thickening and Entropy-Driven Reentrance”, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 236001 (2005)

H. Van Damme, S. Mansoutre, P. Colombet, C. Lesaffre, D. Picart. “Pastes : lubricated and cohesive granular media”. *C.R. Physique*, **3**, 229-238 (2002).

5.

Suspension modèle : mise en place du seuil d'écoulement

Les suspensions concentrées occupent une place importante dans le milieu industriel. Toutefois, certaines de leurs propriétés rhéologiques ne sont pas encore expliquées de façon satisfaisante.

Dans ce chapitre, on se propose de caractériser le comportement rhéologique d'une suspension concentrée de particules modèles par des essais expérimentaux lors d'écoulements simples et bien définis. On tente ensuite de relier les phénomènes observés à la présence des particules pour tenter d'en comprendre les mécanismes. L'objectif final est, à la suite de toutes les observations, d'émettre des hypothèses permettant d'expliquer les différents phénomènes rhéologiques pouvant se produire avec les suspensions concentrées. Les suspensions ont été choisies dans le but d'obtenir des systèmes qui soient les plus simples possibles mais qui présentent néanmoins un comportement de rhéoépaississement. Ce comportement de rhéoépaississement fera l'objet de ces suspensions fera l'objet du chapitre 6. Cela a été réalisé en s'assurant que les particules n'aient pas d'interaction entre elles, autres que les interactions hydrodynamiques et éventuellement de contacts causées par l'écoulement, et que le fluide matriciel soit newtonien. De plus, l'écart entre la densité des particules et celle du fluide a été pris, dans un premier temps, très faible voire nul afin d'éviter la sédimentation ou le crémage des particules durant la période de temps nécessaire à la réalisation d'un essai. La suspension retenue consiste en un mélange de particules de polystyrène (PS), sphériques et de diamètres comprises entre 20 et 290 μm dans de l'eau faiblement salée.

Le comportement rhéologique de ces suspensions, ainsi qu'une visualisation des profils de vitesse et de concentration ont été réalisés à partir de mesures de rhéométrie classique et de rhéométrie par IRM

5.1 Revue bibliographique sur les suspensions granulaires

Outre les premières expériences de rhéométrie réalisées par [Bagnold (1954)], dont les résultats ont été remis en cause par [Hunt et al. (2002)] au cours d'une étude détaillée, les mélanges particules/fluide à concentration élevée en particules ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques. En pratique, ces matériaux apparaissent dans de nombreuses études industrielles ou géophysiques. Cependant, très peu de travaux expérimentaux en Rhéologie ont été réalisés dans ce domaine. Un des enjeux est d'obtenir une description continue de la loi d'écoulement de ces matériaux. Tant que les interactions directes entre particules sont négligeables, c'est-à-dire tant que les interactions hydrodynamiques sont prépondérantes, il est tentant de modéliser un mélange fluide – particules de concentration homogène par un fluide équivalent dont la viscosité est proportionnelle à la viscosité du fluide et dépend de la fraction de particules [Coussot et Ancey (1999) ; Mahaut et al. (2008)]. Les interactions hydrodynamiques sont causées par le déplacement de la suspension lorsqu'elle est soumise à un cisaillement par exemple. Cela peut provoquer des modifications dans la disposition des particules (modification de la structure de la suspension), éloigner ou rapprocher les particules les unes des autres et provoquer des collisions entre particules. La taille et la forme des particules ont une influence importante sur ces interactions hydrodynamiques.

Ces suspensions présentent une viscosité qui dépend très fortement de la concentration en particules solides. Plusieurs études ont tenté d'élaborer des relations dérivées d'analyses théoriques ou expérimentales. Ainsi, depuis les travaux théoriques de Einstein (1906 ; 1911) sur des suspensions diluées, les relations qui représentent le mieux la viscosité d'une suspension concentrée sont celle de [Maron et Pierce (1956)] et de [Krieger et Dougherty (1959)]

D'un point de vue fondamental, on s'efforce d'établir les relations qui existent entre les propriétés individuelles des grains et leur comportement collectif. Parmi les propriétés surprenantes des matériaux granulaires secs comme immergés, les propriétés d'écoulement restent jusqu'à présent très mystérieuses. Une couche de matériau granulaire sec s'écoule si l'angle que fait sa surface libre avec l'horizontale est plus grand qu'un angle seuil dit angle limite d'avalanche [Pouliquen (1999)]. Un matériau granulaire sec soumis à un cisaillement présente des propriétés qui s'apparentent au phénomène de friction solide; la force de friction est proportionnelle à la charge normale appliquée et ne dépend pas significativement du taux de cisaillement [Persson (1998)]. Il existe une relation intrinsèque entre les seuils de friction mesurés et l'existence d'un angle limite d'avalanche; les propriétés statiques des matériaux granulaires peuvent être discutées en terme de friction entre couches de grains [Duran (2000)]. De manière générale, lors de la mise en mouvement, on observe une localisation de l'écoulement d'un matériau granulaire dans une bande de cisaillement dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques couches de grains [Komatsu et al (2001), Bocquet et al (2000), Nagel et al (1996)]. Dans le cas des suspensions concentrées, cette localisation de l'écoulement a été observée récemment par rhéométrie par IRM [Bonn et al (2002) ; Huang et al. (2005) ; Ovarlez et al (2006)]. Cependant, contrairement aux matériaux granulaires secs, la fraction de matériau cisailée augmente avec la vitesse de rotation imposée au cylindre intérieur d'une géométrie de Couette. Ce comportement de localisation met en évidence l'existence d'un seuil d'écoulement [Coussot (2005)].

Outre ce comportement de seuil d'écoulement, les suspensions concentrées peuvent montrer des phénomènes assez particuliers. Les premiers à s'apercevoir de la présence de certains de ces phénomènes furent [Gadala-Maria et Acrivos (1980)]. Bien que ne pouvant pas l'expliquer, ils observent que la viscosité d'une suspension sous cisaillement diminuait dans le temps jusqu'à une valeur asymptotique. Cela se produit seulement sur les suspensions

de concentration supérieure à 0.30. Ils observent qu'à la suite d'un premier essai, en inversant le sens de l'écoulement dans un deuxième essai, la viscosité augmentait au début de l'essai pour ensuite diminuer comme dans le premier essai. Ils associent ainsi ce phénomène à la formation de structure de particules non isotropes dans la suspension, induite par le cisaillement. [Leighton et Acrivos (1987a, 1987b)] poursuivirent ces travaux et expliquèrent la diminution de la viscosité par une migration des particules. Contrairement à Gadala-Maria et Acrivos, Leighton et Acrivos soutinrent que l'augmentation de la viscosité au début des essais était plutôt liée à un phénomène de migration de particules de la paroi du cylindre intérieur vers le cylindre extérieur de la géométrie de Couette. Selon ces auteurs, la migration des particules serait due à un phénomène de diffusion induite par le cisaillement, en présence d'un gradient de concentration de particules. Par la suite, [Phillips et al (1992)] proposèrent une équation constitutive pour décrire la migration des particules dans une suspension monodisperse. Dans cette équation, on retrouve une équation constitutive newtonienne dont la viscosité est donnée par la relation de Krieger – Dougherty et une équation de diffusion inspirée du principe de diffusion introduit par Leighton et Acrivos. Le mécanisme est basé sur les collisions irréversibles entre particules. La migration serait donc provoquée par l'action combinée de deux types de flux de particules, l'un causé par le gradient de fraction volumique et l'autre par un gradient de viscosité. Pour valider cette équation, des mesures de densité par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ont été menées par ces mêmes auteurs sur des suspensions de PMMA de différentes tailles dans une huile newtonienne. Récemment, [Ovarlez et al. (2006)] ont évalué la migration des particules non browniennes de suspensions concentrées par RMN dans un écoulement de Couette. Dans leur étude, ces auteurs montrent un phénomène irréversible qui est induit par un fort précisaillement.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés au rôle que peuvent avoir la taille des particules mais aussi la différence de densité entre la phase continue et les particules sur le comportement rhéologique et notamment sur l'apparition du seuil d'écoulement de suspensions concentrées de particules non browniennes.

5.2 Systèmes étudiés et techniques expérimentales

5.2.1 Les pâtes granulaires

Les particules utilisées sont des billes de polystyrène (PS) (Dynoseeds de la société Microbeads) de tailles 20, 40, 80, 140 et 290 microns avec une densité de 1.05. Dans l'eau, ces billes présentent une sédimentation assez importante. Ainsi, afin d'éviter toute sédimentation, nous avons utilisé une solution de sel avec de l'Iodure de Sodium (NaI) pour ajuster la différence de densité entre les particules et le fluide suspendant. Le NaI a été choisi pour sa solubilité dans l'eau mais aussi parce qu'il permet d'obtenir des solutions avec une densité qui peut atteindre des valeurs de l'ordre de 1.6 g.cm^{-3} . Outre la sédimentation, les billes étant très hydrophobes, les suspensions sont rendues stables par l'utilisation de quelques gouttes de surfactant. Les suspensions sont alors préparées en versant le solvant (solution de NaI) sur les billes de PS ; on ajoute quelques gouttes de surfactant et puis on mélange délicatement à la spatule l'ensemble pendant quelques minutes tout en évitant la formation de bulles d'air. Des suspensions de 0.52 à 0.63 de fraction volumique sont préparées avec des solvants de densité allant de 1.05 à 1.45 g/cm^3 .

Une étude rhéologique de ces suspensions est ainsi réalisée, pour différentes tailles de billes et pour différents contrastes de densité entre les billes et le solvant, par rhéométrie classique et par rhéométrie locale par IRM.

5.2.2 Techniques expérimentales

En rhéométrie classique, les expériences sont réalisées sur un rhéomètre Bohlin C-VOR 200 avec une géométrie de type Vane (géométrie de Couette dans laquelle le cylindre intérieur est un croisillon) de dimensions : Rayon du croisillon 12.5 mm, Rayon du cylindre extérieur 18.5 mm, Hauteur 45 mm soit un entrefer de 6.5 mm. Il faut noter qu'une géométrie sablée a été utilisée afin d'éviter tout glissement de la suspension à la paroi. Cette géométrie permet ainsi de minimiser l'influence des effets de bords et de s'affranchir des problèmes de séchage de l'échantillon lors de cisaillement prolongé.

Un rhéomètre à vitesse imposée, inséré dans un Imageur à Résonance Magnétique (IRM) est utilisé dans le cadre des études de rhéométrie locale. Le dispositif expérimental ainsi que les séquences de mesures sont largement décrits dans le chapitre 3

5.3 Caractérisation du seuil d'écoulement

L'analyse des propriétés rhéologiques des suspensions met en évidence, lorsque la concentration en particules solides est suffisamment élevée, l'existence d'un seuil d'écoulement. Celui-ci est lié à l'organisation des particules au sein du fluide et dépend de la compétition entre les interactions particule – particule [Ovarlez et al (2006), Huang et al (2005), Bonn et al. (2002)].

5.3.1 Effet de la taille des particules sur l'existence du seuil

5.3.1.1 Etude par rhéométrie classique

Sur la Fig. 1, nous montrons l'évolution, en fonction de la taille des billes, des modules viscoélastiques d'une suspension adaptée en densité avec une fraction volumique de 60%. Ces grandeurs viscoélastiques sont obtenues à partir d'une expérience de rhéologie linéaire en oscillation qui consiste à imposer au matériau une déformation périodique autour de son état d'équilibre. Dans la pratique, de faibles contraintes sont imposées pendant une durée de 300 secondes avec une fréquence de 1 Hz ; une géométrie de type vane est utilisée.

Ainsi, pour un même contraste de densité entre les billes et le solvant, nous distinguons deux types de matériaux avec des comportements très différents selon la taille des billes. En effet, les suspensions de billes de diamètres $d \leq 40 \mu m$ présentent un module élastique très faible qui reste inférieur au module visqueux. Ce comportement traduit un écoulement permanent même pour les contraintes de cisaillement très faibles. En revanche, les suspensions avec des particules de diamètres supérieurs, présentent des modules élastiques très importants dans une large gamme des contraintes appliquées. En plus, dans cette gamme de contraintes, c'est-à-dire dans le domaine linéaire, le module élastique est constant et $G' \approx 10 G''$: la suspension se comporte comme un solide viscoélastique et reste insensible aux sollicitations extérieures de contrainte. La Fig. 1 illustre parfaitement cette différence de comportement selon la taille des billes en suspension.

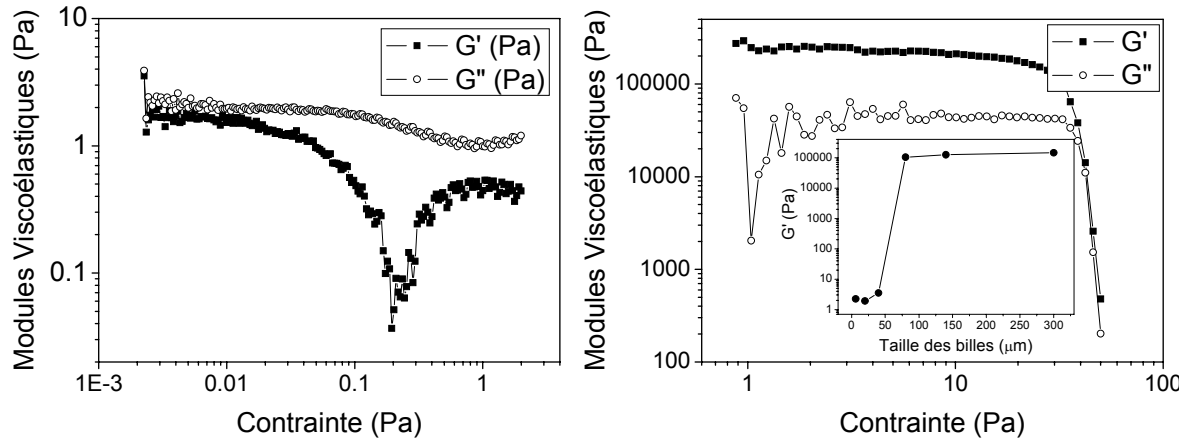


Fig. 1 : Evolution des modules viscoélastiques en fonction de la contrainte de cisaillement de suspensions adaptées en densité : (a) pour des particules de $20 \mu m$; (b) pour des particules de $80 \mu m$. L'insert montre l'évolution du module élastique dans le régime linéaire en fonction de la taille des particules.

Ces mesures représentent ainsi deux classes de matériaux présentant des comportements macroscopiques très différents. Les suspensions à faibles modules élastiques peuvent être considérées comme des « fluides simples » par opposition aux « fluides à seuil » que sont les suspensions à G' très élevés. Il semble donc que la taille des particules en suspension joue un rôle important quant à l'existence du seuil d'écoulement.

5.3.1.2 Etude par rhéométrie locale par IRM

Nous tentons maintenant de confirmer l'affirmation selon laquelle le seuil d'écoulement dépend étroitement de la taille des particules en suspension. Pour cela, des mesures locales de profils de vitesse par IRM ont été effectuées. Ces mesures sont ainsi réalisées en géométrie de Couette cylindrique de dimensions $R_i = 4.15 \text{ cm}$; $R_e = 5.8 \text{ cm}$ et $H = 11 \text{ cm}$. Pour éviter les phénomènes de glissement aux parois, les cylindres sont recouverts de papier de verre P120 (rugosité moyenne de $150 \mu m$). Dans la suite, cette géométrie sera simplement appelée Couette-IRM. Différentes vitesses de rotation Ω sont alors imposées au cylindre intérieur.

Les profils de vitesse d'une suspension adaptée en densité de billes de $40 \mu m$ comme pour les billes de $20 \mu m$ avec une fraction volumique de 0.6 montrent des profils de vitesse non localisés qui restent relativement linéaires pour des vitesses de rotation très faibles. En plus, les profils de vitesse obtenus sont parfaitement ajustés par un modèle Newtonien dans un écoulement de Couette cylindre. En effet, dans le cas d'un écoulement de Couette, la résolution de l'équation du mouvement conduit à des profils de vitesse du type :

$$v_\theta(r) = v(r) = \Omega r \left(\frac{\left(\frac{R_e}{r}\right)^2 - 1}{\left(\frac{R_e}{R_i}\right)^2 - 1} \right) \quad (5.1)$$

Dans le cas où $r = R_i$, la vitesse de l'échantillon devient égale à la vitesse du cylindre intérieur si le glissement à l'interface est négligé. Dans ces conditions, les profils de vitesse adimensionnés restent indépendants de la vitesse de rotation imposée au cylindre intérieur.

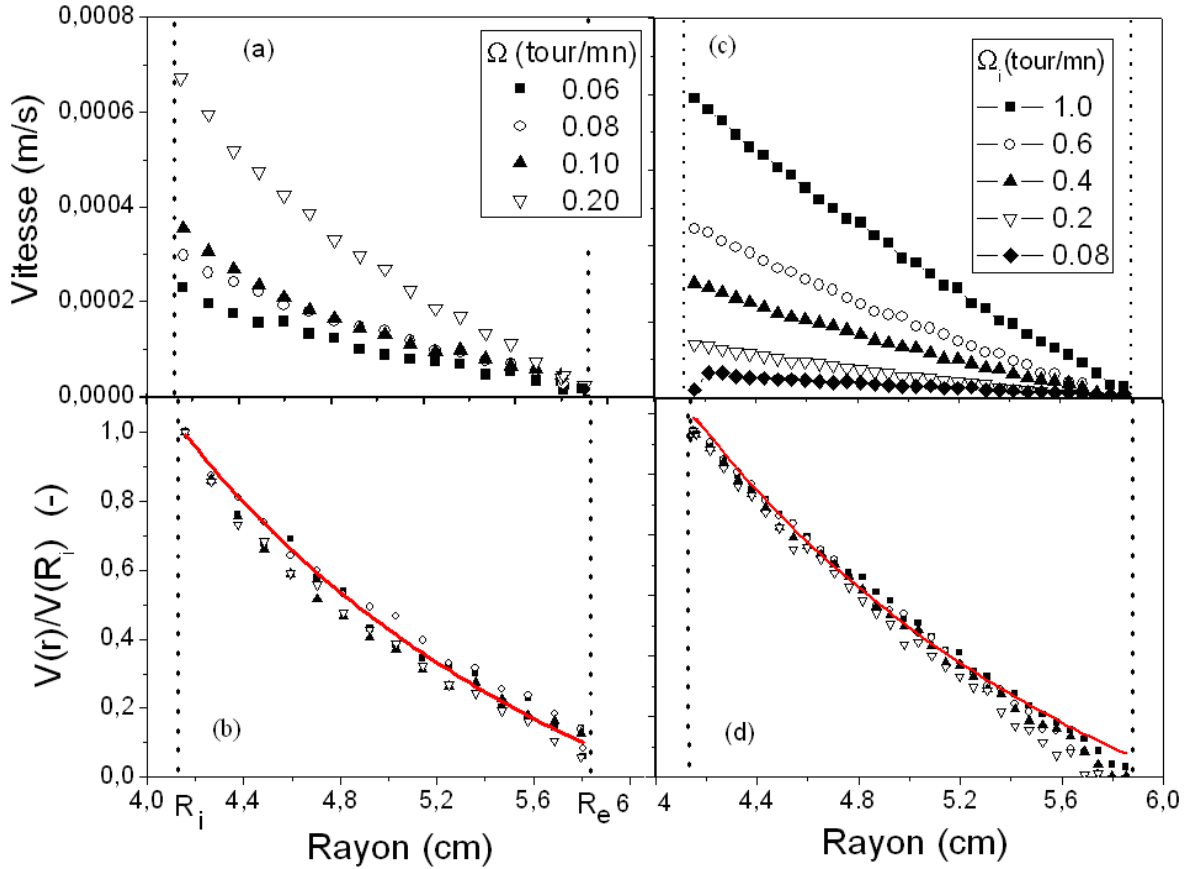


Fig. 2 : Profils de vitesse dans l'entrefer d'une géométrie de couette pour différentes vitesses de rotation imposées au cylindre intérieur d'une suspension de billes de polystyrène (a) de 40 μm de diamètre à 0.60 de fraction volumique (c) de 20 μm de diamètre à 0.58 de fraction volumique (b et d) Profils adimensionnés : la ligne représente le profil Newtonien théorique adimensionné tiré de l'équation (5.1).

Par ailleurs, les résultats expérimentaux de [Huang et al. (2005)] sur des suspensions de billes de polystyrène de 290 μm dans les mêmes conditions montrent des profils de vitesse montrant une localisation de l'écoulement pour des faibles vitesses de rotation. Dans un tel cas de figure, le profil des vitesses vu par IRM à l'intérieur de l'entrefer est discontinu. Il existe un rayon critique au delà duquel la vitesse s'annule brusquement et on retrouve la dualité de comportement liquide / solide. Ainsi, la zone rigide n'est pas soumise au cisaillement. Cette localisation observée reste une signature de l'existence d'un seuil d'écoulement sur les suspensions non colloïdales [Huang et al (2005)].

En somme, dans le cadre des suspensions non colloïdales, la taille des particules en suspension présente un effet très important sur le seuil d'écoulement. Nos résultats montrent que les suspensions de billes non Browniennes parfaitement sphériques présentent un seuil d'écoulement lorsque le diamètre d des billes vérifie : $d \geq 80 \mu m$. Cette différence de comportement, selon la taille des billes en suspension, est parfaitement résumée sur la Fig. 3 qui montre la loi d'écoulement macroscopique de suspensions adaptées en densité à 0.6 de

fraction volumique de billes de (PS) de 40 et de 80 μm . Ces lois d'écoulement sont obtenues en rhéométrie macroscopique avec la géométrie Vane pour une rampe logarithmique (montée – descente) de 0.01 à 0.3 s^{-1} pendant 100 secondes.

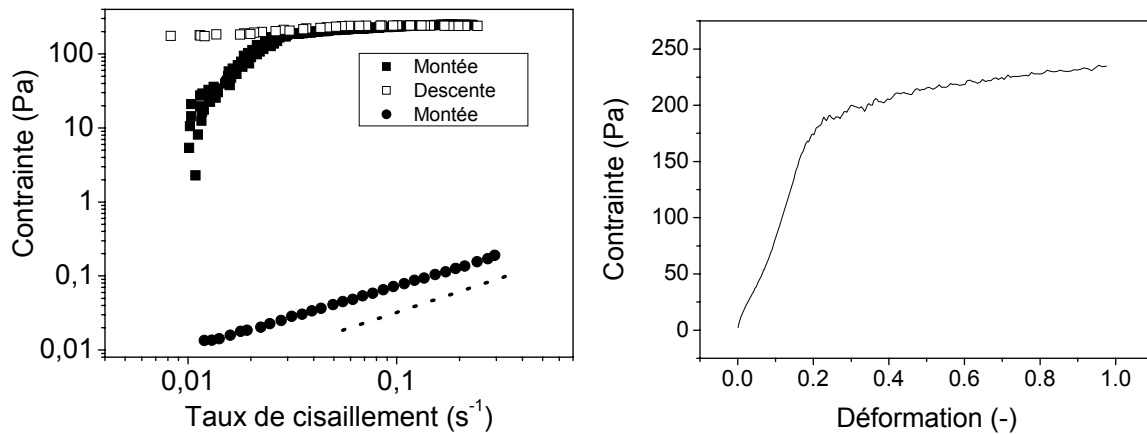


Fig. 3 : (a) Loi de comportement macroscopique de suspensions à 0.6 de fraction volumique adaptées en densité de billes de (PS) de différentes tailles. Mise en évidence de l'effet de la taille sur l'existence du seuil d'écoulement : les symboles carrés représentent la suspension avec les billes de 80 μm de diamètre ; les cercles, les billes de 40 μm . La ligne en pointillés représente une droite de pente 1. (b) Contrainte en fonction de la déformation de la suspension de 80 μm lors de la montée : Mise en évidence de l'élasticité aux faibles déformations.

Ces lois de comportement restent en accord avec les observations décrites jusqu'ici. La suspension de billes de 40 μm présente une courbe d'écoulement parfaitement linéaire correspondant à un comportement de type Newtonien comme le prédisent les profils de vitesse vus par l'IRM.

La suspension, avec les billes de 80 μm , montre l'existence d'un seuil d'écoulement avec une contrainte seuil de l'ordre de 175 Pa. On peut remarquer au passage une forte élasticité, définie par un module élastique $G' \propto \partial \sigma / \partial \gamma$ aux faibles déformations, de l'ordre de 900 Pa. Cette valeur reste cependant faible par rapport à celle montrée sur la Fig. 1 (b) mais elle est suffisamment élevée pour expliquer le seuil de contrainte observé.

Ainsi, la taille des billes semble jouer un rôle important quant à l'existence du seuil d'écoulement. Cependant, il n'est pas exclu que la taille n'intervienne que sur le confinement des particules par le biais de la gravité. En effet, bien vrai que les suspensions sont supposées adaptées en densité, il est fort possible qu'elles ne le soient pas entièrement et dans ce cas, les particules de petite taille mettront plus de temps à sédimenter. La sédimentation de particules en suspension a fait l'objet de quelques études dans la littérature. A cause des phénomènes d'agrégation, la sédimentation dans le cas des suspensions de particules est très différente du cas dilué. [Joseph *et al.* (1994)] dans leur étude ont observé la sédimentation de suspensions de façon qualitative. Ils observent alors la formation de chaînes de particules agrégées très verticales. Une étude qualitative par [Bobroff *et al.* (1998)] a été réalisée à l'aide d'une visualisation par RMN de la sédimentation de particules dans différents types de fluides.

Cependant, nous avons regardé l'évolution des modules élastiques linéaires pour différentes tailles pendant des durées assez longues afin de vérifier si, malgré l'adaptation en densité, la sédimentation apparaît. La Fig. 4 montre, pour trois tailles de billes, l'évolution des modules élastiques lors de l'application d'une contrainte très faible pendant 3400 secondes et pour une fréquence de 1 Hz. Le choix de la durée de l'expérience (3400 secondes) est arbitraire mais ce temps est suffisamment important par rapport à la durée des expériences présentées jusqu'ici et notamment les profils de vitesse obtenus par IRM. Il faut noter néanmoins que les 3400 secondes restent très faibles par rapport au temps caractéristique lié à la sédimentation qui est inversement proportionnel au rayon des billes ($\tau \propto 1/a$). Par ailleurs, le choix des contraintes appliquées reste étroitement lié aux domaines linéaires de chaque suspension. Le domaine linéaire est représenté par des modules viscoélastiques qui restent constants quel que soit la contrainte de sollicitation ; autrement dit lorsque le matériau présente des déformations très faibles par rapport à l'unité.

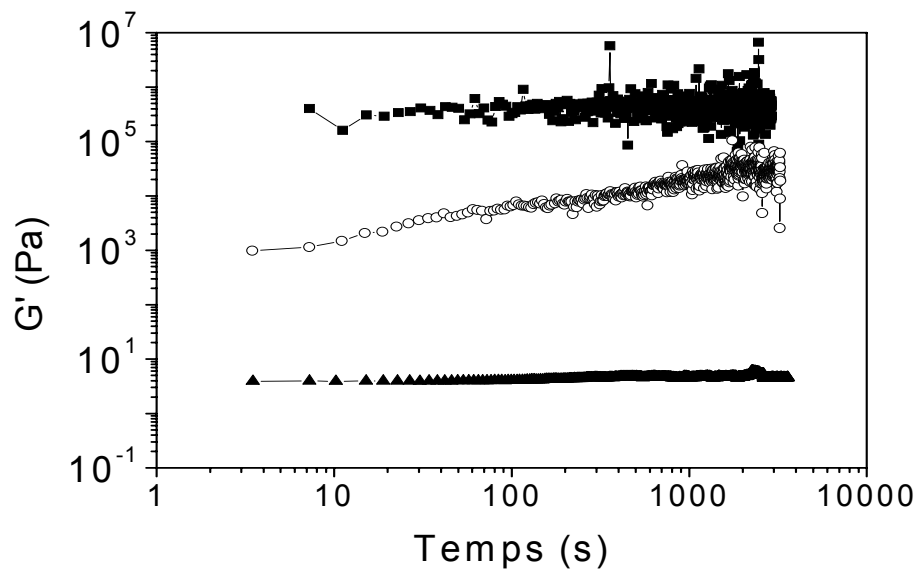


Fig. 4 : Evolution temporelle du module élastique de suspensions à 60% adaptées en densité. Symbole carré : billes de 140 μm à 1Pa (soit une déformation $\gamma = 10^{-6}$) ; cercle : billes de 80 μm sous une contrainte de 0.1Pa ($\gamma = 10^{-6}$) et les triangles : billes de 20 μm sous une contrainte de 0.01Pa ($\gamma = 10^{-3}$)

Nous retrouvons ainsi les mêmes ordres de grandeurs des élastiques montrés sur la Fig. 1b. En plus nous pouvons remarquer que, hormis la suspension avec les billes de 80 μm qui présente une légère augmentation du module élastique, les G' restent constants dans le temps. Ce résultat semble alors montrer que les suspensions supposées adaptées en densité peuvent bien être considérées comme iso – denses et que les suspensions de billes de 20 et de 40 μm ne présentent pas de seuil d'écoulement comme semblent le montrer les mesures de profils de vitesse par rhéométrie locale par IRM.

5.3.2 Rôle du contraste de densité : la gravité, source de confinement

L'existence du seuil d'écoulement peut dépendre, outre la taille des billes, du contraste de densité entre les billes et le solvant. Dans le cas d'une suspension de particules non browniennes, des effets liés à la sédimentation et ou à la ségrégation peuvent apparaître,

modifiant ainsi localement les interactions directes entre particules. Ces effets peuvent modifier la fraction de grains localement dans la suspension et y provoquer des inhomogénéités [Pearse (1977), Joseph et al (1994), Bobroff (1998)].

Cette sédimentation se produit lorsqu'une particule solide est placée dans un solvant et que l'ensemble est soumis à un champ exerçant une densité volumique de force différente sur la particule et sur le solvant. Le plus souvent, ce champ est celui de la gravité, et le phénomène se produit lorsque les densités (masses volumiques) de la particule et du solvant sont différentes. C'est ce cas de figure que nous considérons dans cette étude et la différence de densité $\Delta\rho$ (contraste de densité) est introduite par augmentation de la quantité de sel (NaI) présente dans le solvant. Ainsi, différentes solutions de densité allant de 1.05 à 1.45 $g.cm^{-3}$ sont préparées. Les billes de PS utilisées dans cette étude sont considérées de même densité (celle donnée par le constructeur Microbeads). Dans ces conditions, l'erreur relative sur le contraste de densité est donnée par la précision de mesure lors de la dissolution du sel dans l'eau. Dans toute la suite de ce chapitre, nous parlerons de crémage à la place de la sédimentation : ces deux phénomènes étant inverses l'un de l'autre.

5.3.2.1 Bifurcation de viscosité

Des tests de fluage (cisaillement simple à contrainte imposée) sont réalisés en utilisant la géométrie à cylindres coaxiaux de type Vane, ce qui permet de minimiser l'influence des effets de bords et de s'affranchir des problèmes de séchage de l'échantillon lors de cisaillement prolongé. Ainsi, des niveaux de contrainte ont été imposés pendant 300 secondes. Et pour s'assurer de la reproductibilité des mesures, chaque niveau de contrainte est précédé d'un précisaillement manuel qui consiste à resuspendre l'échantillon. Ce précisaillement manuel a été préféré de celui par contrainte ou taux de cisaillement imposé par la simple raison de la présence d'un comportement rhéoépaississant, observé sur ces suspensions aux forts cisaillements. Le chapitre 6 traitera entièrement ce comportement de rhéoépaississement.

On montre l'arrêt brusque sous cisaillement simple à contrainte imposée de suspensions à différents contrastes de densité entre les billes et le solvant. Sur la **suspension isodense** de billes de 40 μm avec une fraction volumique de 0.6, les expériences de fluage montrent un taux de cisaillement constant en fonction du temps pour des contraintes de cisaillement très faibles : la suspension s'écoule en permanence. Ce résultat reste en parfait accord avec les premières observations décrites sur les (Fig.2-3).

Par contre, lorsqu'une faible différence de densité est introduite entre le solvant et les billes, on voit apparaître un arrêt de l'écoulement traduisant l'existence d'un seuil d'écoulement suite à une diminution progressive du taux de cisaillement. Par exemple, pour une **différence de densité de 0.03 $g.cm^{-3}$** , l'application d'une contrainte de 1.2Pa favorise un écoulement permanent au sein de l'entrefer avec un taux de cisaillement constant avec le temps. En revanche, l'écoulement s'arrête brutalement lorsqu'une contrainte de 0.6Pa est appliquée. Ce résultat met en évidence une contrainte critique pour laquelle l'écoulement s'arrête de couler. Ce comportement plus connu sous le nom de « bifurcation de viscosité » [Coussot et al (2002)] permet ainsi de retrouver cette dualité liquide/solide mettant en évidence le seuil d'écoulement d'une suspension.

Le matériau possède ainsi deux régimes d'écoulement délimités par une contrainte critique qui représente le seuil d'écoulement σ_{seuil} . Cette contrainte seuil sépare l'écoulement en deux régimes :

- Pour des contraintes inférieures à la valeur critique du seuil d'écoulement, la déformation se stabilise avec le temps indiquant que le matériau ne s'écoule pratiquement plus dans l'entrefer.
- Pour des contraintes supérieures à la contrainte seuil, la déformation augmente de façon continue : la suspension s'écoule.

En plus, les études expérimentales de [Coussot (2005)] montrent l'existence d'une gamme de taux de cisaillement qui peut être atteinte de façon stable. Cette transition « solide – liquide » se fait donc brusquement et il est possible de prédire assez facilement que le matériau passe d'un état liquide à un état solide lorsque le taux de cisaillement devient inférieur au taux de cisaillement critique « seuil d'écoulement ».

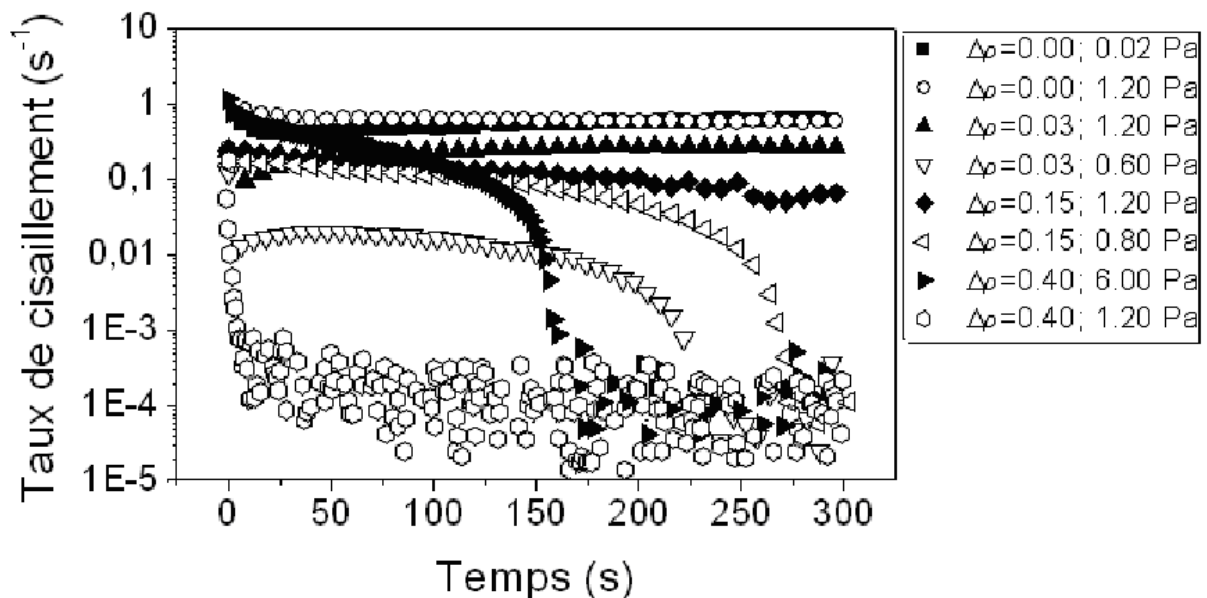


Fig. 4 : Mise en évidence de l'existence du seuil selon la différence de densité $\Delta\rho$ entre les billes et le solvant : Evolution du taux de cisaillement dans le temps sur des suspensions à différents $\Delta\rho$ et pour différents niveaux de contrainte.

Pour étudier en détail ce phénomène, une évaluation de la contrainte seuil en fonction de la différence de densité est nécessaire. Pour cela, des suspensions de 0.6 de fraction volumique sont préparées avec les billes de 40 μm de diamètre dans des solutions de NaI de différentes densités. Ainsi, pour une différence de densité donnée, un plateau de contrainte est appliqué pendant 300 secondes et nous mesurons la déformation ou le taux de cisaillement du matériau. Une large gamme de contrainte est cependant appliquée afin de réaliser des mesures dans les deux phases liquide/solide. Un précisaillement manuel est effectué pour chaque contrainte : ce précisaillement consiste à remettre en suspension le matériau avec une spatule.

La Fig. 5 montre l'évolution de la déformation en fonction du temps d'une suspension à 0.6 de fraction volumique avec différents contrastes de densité. Pour un contraste de densité

de 0.03 g.cm^{-3} , la déformation tend vers une droite de pente l'unité pour des contraintes de cisaillement de 0.2 à 0.6 Pa : nous sommes dans le régime d'un écoulement permanent dans lequel le matériau s'écoule. En revanche, pour des contraintes plus faibles, entre 0.1 et 0.04 Pa , la suspension présente une déformation qui tend vers une droite de pente quasiment nulle : nous sommes dans un régime d'arrêt du matériau. Nous retrouvons de nouveau cette dualité liquide/solide définie par la valeur critique de la contrainte seuil.

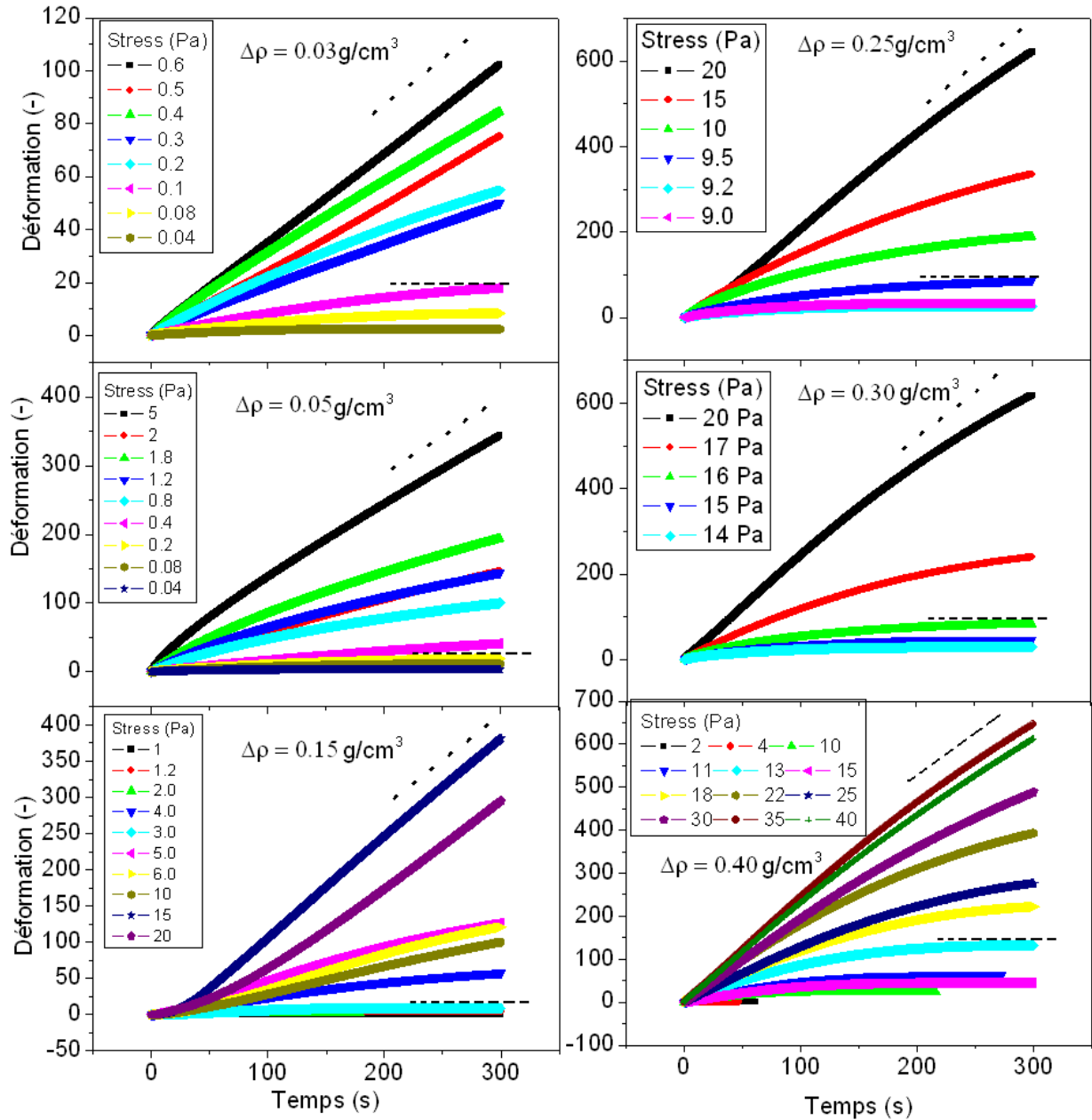


Fig. 5 : Bifurcation de viscosité ; évolution temporelle de la déformation d'une suspension 60% de billes de $40 \mu\text{m}$ dans une solution de NaI avec différents contrastes en densité $\Delta\rho$. Les lignes en pointillés correspondent à des droites de pente 1 et 0.

Nous retrouvons ce comportement pour tous les contrastes de densité mais pour différents niveaux de la contrainte appliquée. En effet, la valeur critique de la contrainte seuil d'écoulement dépend de la différence de densité entre les billes et le solvant : elle augmente avec la différence de densité (Fig. 5).

Cependant, nous remarquons que l'arrêt de l'écoulement dépend très fortement du choix du temps de fluage c'est-à-dire du temps d'application de la contrainte de cisaillement. Or, ce paramètre a été choisi arbitrairement en dépit de toute considération des temps de sédimentation (crémage) induits par cette différence de densité. En effet, la compaction lente sous cisaillement, qui peut être à l'origine de ce vieillissement des suspensions, reste favorisée par la sédimentation (crémage dans le cas présent).

La Fig. 6 montre l'évolution de la contrainte seuil en fonction de la différence de densité $\Delta\rho$ pour différents temps d'application de la contrainte de cisaillement. Ainsi, nous pouvons remarquer que la contrainte seuil tend, avec le temps, vers $\sigma = \frac{1}{2}\mu\Delta\rho gH$ avec μ le coefficient de frottement effectif de la suspension et H la hauteur du cylindre. Cette expression représente la contrainte de cisaillement due à l'action de la gravité sur la suspension. En effet, la différence de densité introduit une contrainte normale $\sigma_N(z) = \Delta\rho g z$ qui dépend de la position verticale dans le matériau. Cette contrainte normale représente la contrainte de compactage due à l'action de la gravité. La loi de friction de Coulomb, montrant la proportionnalité entre les contraintes normale et tangentielle dans une suspension, permet ainsi de remonter à la contribution de la gravité sur le cisaillement [Ancy et Coussot (1999)].

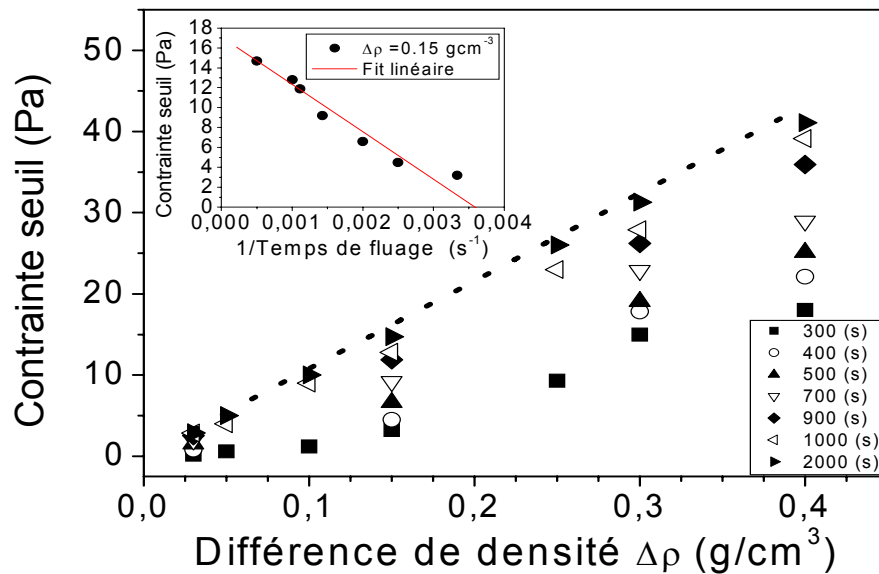


Fig. 6 : Evolution de la contrainte seuil en fonction de la différence de densité et pour différents temps de fluage (temps d'application de la contrainte de cisaillement). La droite en pointillés représente l'ajustement théorique de la contrainte de cisaillement due à la gravité. Insert : contrainte seuil en fonction de l'inverse du temps de fluage pour une différence de densité de 0.15 g.cm^{-3} .

Par ailleurs, l'ajustement des données expérimentales de la contrainte seuil avec ce modèle théorique ($\sigma = \frac{1}{2}\mu\Delta\rho gH$) permet en plus de déterminer le coefficient de frottement effectif de la suspension. Cette grandeur fondamentale dans l'étude du blocage des écoulements denses est définie soit comme étant le rapport la force de cisaillement sur la force

normale à la paroi soit le rapport des contraintes tangentielles sur les contraintes normales au sein de l'échantillon [Ovarlez (2002) ; Huang et al. (2005) ; Da Cruz et al. (2002)]. Les simulations numériques faites par Da Cruz montrent que les deux définitions donnaient approximativement les mêmes résultats. Dans notre cas, l'ajustement des données expérimentales conduit à un coefficient de frottement effectif de $\mu \approx 0.48$. Cette valeur reste dans les mêmes ordres de grandeurs que les suspensions granulaires.

Cependant, il est important de noter qu'il existe différents régimes de crémage qui varient selon le niveau d'interaction entre les particules. Ainsi, si la concentration de solide est faible, il y a peu d'interaction entre les particules et on est en présence de crémage libre. Si la concentration de solide est plus grande, la proximité des autres particules influence le crémage. On parle alors de crémage freiné. Lorsque la concentration des particules en suspension augmente, les particules se rapprochent les unes des autres et commencent à s'influencer mutuellement. Le mouvement vertical du fluide déplacé par la remontée des particules réduit la vitesse de crémage de ces dernières. Généralement, plus la concentration de particules augmente, plus la vitesse de crémage est freinée par rapport à la vitesse de Stokes d'une particule unique.

Ainsi, afin de distinguer le crémage proprement dit à la compaction lente sous cisaillement, nous avons effectué des mesures de rhéométrie locale par RMN. En plus, ces mesures de rhéométrie locale présentent l'intérêt d'être réalisées avec un rhéomètre à vitesse imposée. Dans ce cas, seul le temps caractéristique lié au cisaillement ($\tau = 1/\dot{\gamma}$) entre en considération contrairement aux mesures de fluage en rhéométrie classique.

5.3.2.2 Validation par l'IRM

L'instabilité d'écoulement (bandes de cisaillement) en dessous d'un taux de cisaillement critique a été observée directement, en utilisant un dispositif d'imagerie par résonance magnétique (IRM), pour un grand nombre de fluides pâteux (mousses, émulsions concentrées, suspensions minérales et modèles) qui présentent aussi une bifurcation de viscosité autour d'une contrainte critique [Bonn et al (2002) ; Baudez (2001) ; Ragouillaux (2007) ; Fall et al (2008)] : il existe une rupture de pente du profil de vitesse à l'interface entre la zone cisailée et la zone non – cisailée, ce qui signifie que ces matériaux ne peuvent s'écouler de manière stable ou homogène pour des taux de cisaillement inférieurs à une valeur critique. Pour une synthèse plus générale, voir [Moller et al. (2006)]

Pour confirmer l'existence de cette instabilité lors du cisaillement des suspensions pâteuses nous avons effectué des expériences avec l'IRM. Comme le dispositif et les procédures utilisés sont décrits en détails dans les études mentionnées dans le chapitre 3, nous ne rappellerons que certains aspects. Nous avons utilisé un rhéomètre rotatif à vitesse imposée avec la géométrie Couette-IRM.

5.3.2.2.1 Profils de vitesse : Localisation de l'écoulement

Les profils de vitesse d'une suspension à 60% de fraction volumique avec un $\Delta\rho = 0.15 \text{ g.cm}^{-3}$, sont déterminés pour différentes vitesses de rotation Ω_i imposées au

cylindre intérieur de la géométrie de Couette. Il s'agit de la géométrie de Couette-IRM décrite dans les paragraphes précédents. Pour chaque mesure, comme nous l'avons souligné dans les expériences de bifurcation de viscosité en rhéométrie classique, un précisaillement manuel est effectué (la suspension est remise en place après être bien mélangée avec une spatule). La séquence de mesure est décrite dans le chapitre 3.

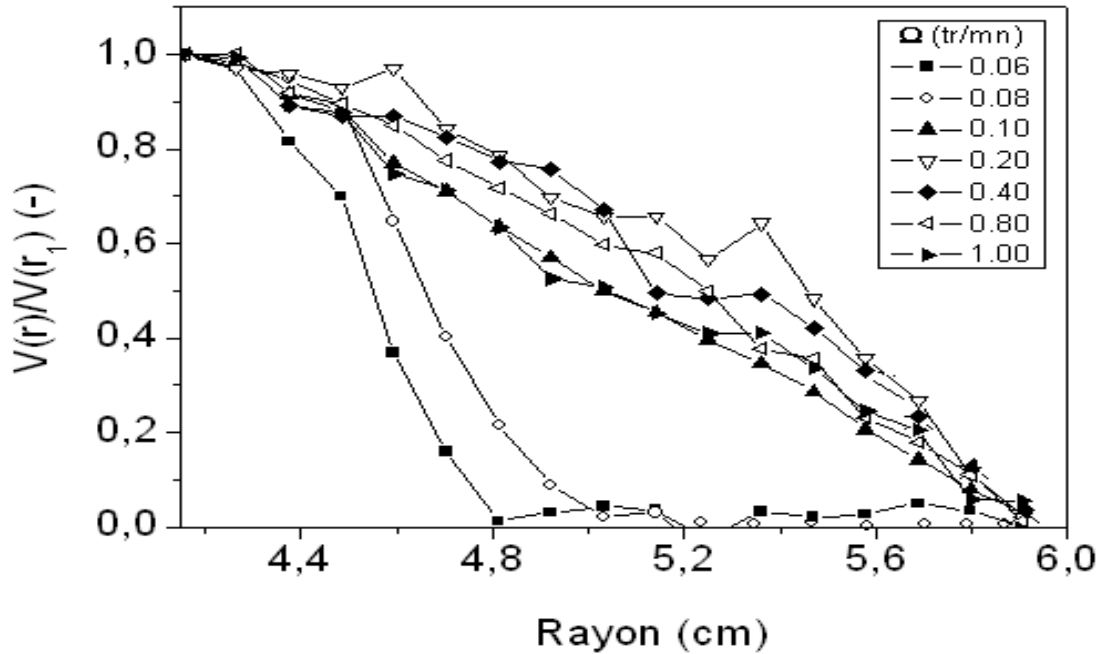


Fig. 7 : Profils de vitesse adimensionnés par rapport à la vitesse du cylindre intérieur dans l'entrefer de la géométrie de couette pour des vitesses de rotation de 0.06 à 1 tour/mn.

La Fig. 7 montre des profils de vitesse adimensionnés obtenus par IRM. On observe qu'à basses vitesses de rotation Ω , seule une faible fraction de la suspension est cisailée : il y a localisation de l'écoulement. La fraction de matériau en écoulement croît avec Ω , et pour $\Omega \geq 1$ tour/mn, tout le matériau est cisailé. Le profil rectiligne montre le caractère Newtonien de l'écoulement.

En plus, le profil de vitesse obtenu montre que la limite entre la région cisailée et la région non – cisailée est obtenue pour une distance critique r_c , qui est associée au seuil d'écoulement du matériau [Coussot et al (2002)]. Ainsi la mesure du rayon critique r_c auquel le matériau cesse de s'écouler permet de déterminer la contrainte seuil, $\sigma_{seuil} = C/2\pi H r_c$ où C est le couple appliqué et H la hauteur du cylindre intérieur. On obtient une contrainte seuil de l'ordre de $3Pa$, valeur qui reste très proche que celle obtenue en rhéométrie classique ($3.2Pa$).

5.3.2.2.2 Profils de Concentration :

Une suspension à 0.6 de fraction volumique de billes de $40 \mu m$ de diamètre avec un contraste de densité de $0.15 g.cm^{-3}$ est utilisée. Les profils de concentration stationnaires, obtenus pendant un moyennage de $2min30s$, sont déterminés soit au repos soit pendant

l'écoulement. Pendant l'écoulement, les mesures sont effectuées 30 secondes après le début de l'écoulement

- Homogénéité de la suspension

La fraction volumique solide est déterminée dans l'entrefer de la géométrie Couette-IRM. Il s'agit de la concentration radiale. Nous remarquons que cette dernière reste constante pour les faibles vitesses de rotation imposées au cylindre intérieur. Nous retrouvons une valeur de l'ordre de 0.6 qui correspond à la fraction volumique solide initialement mise dans la suspension (Fig. 8).

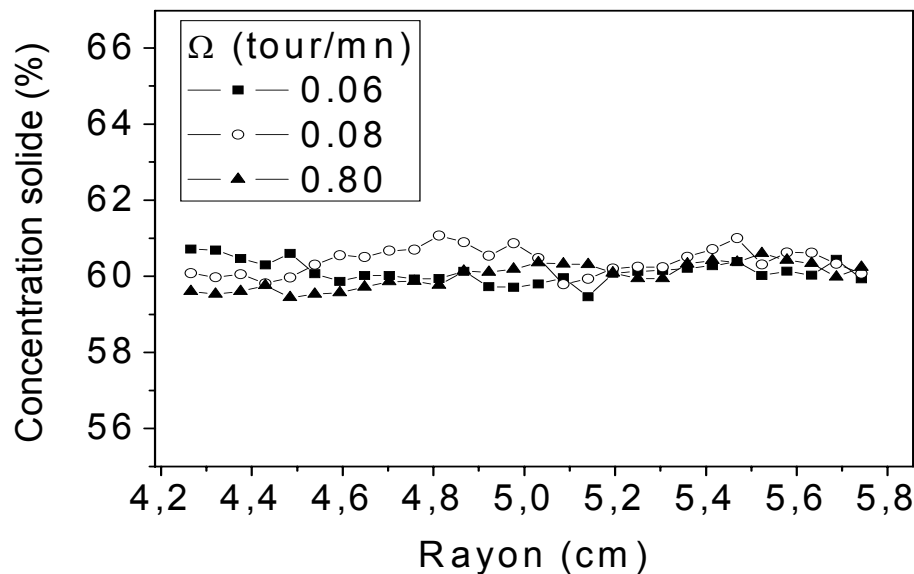


Fig. 8 : Profils de concentration radiale pour différentes vitesses de rotation d'une suspension à 0.6 de fraction volumique dans un solvant avec 0.15 g.cm^{-3} de contraste de densité.

- Vitesse de crémage

Les expériences de crémage sont déduites des mesures de concentration verticale $\Phi(z)$ dans l'entrefer de la géométrie de Couette-IRM. La Fig. 9(a) montre l'intensité RMN dans l'entrefer de la géométrie de Couette pour différentes vitesses de rotation du cylindre intérieur. Il est important cependant, de signaler que pour chaque vitesse de rotation, une nouvelle mise en place de la suspension est effectuée comme dans le cas des mesures de profils de vitesse. Nous remarquons que l'intensité reste pratiquement constante quelque soit la vitesse de rotation imposée au cylindre intérieur : aucun crémage n'est observé.

En revanche, la Fig. 9(b) met en évidence le crémage sous cisaillement nul de la suspension. Dans ce cas, pour une seule mise en place de l'échantillon, les mesures sont effectuées pendant des intervalles de temps réguliers (toutes les 55 secondes). Nous remarquons un pic d'intensité RMN au fond de l'échantillon. Cette forte intensité RMN symbolise la présence d'une quantité d'eau très importante vers le fond du cylindre de la géométrie de Couette-IRM. Ce crémage évolue avec le temps avec une pellicule d'eau de plus en plus importante. La Fig. 10 montre l'évolution temporelle de l'intensité maximum du signal RMN

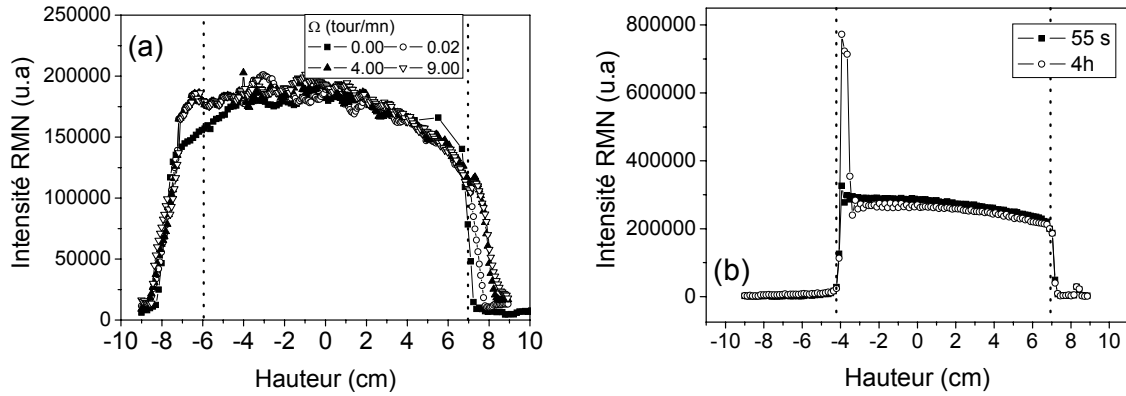


Fig. 9 : (a) Evolution de l'intensité RMN suivant la hauteur de la géométrie pour différentes vitesses de rotation. (b) Apparition d'un pic d'intensité RMN, synonyme de crémage, au bout d'un temps très long. Les lignes verticales en pointillés représentent le fond de la cellule de Couette et la surface libre de l'échantillon

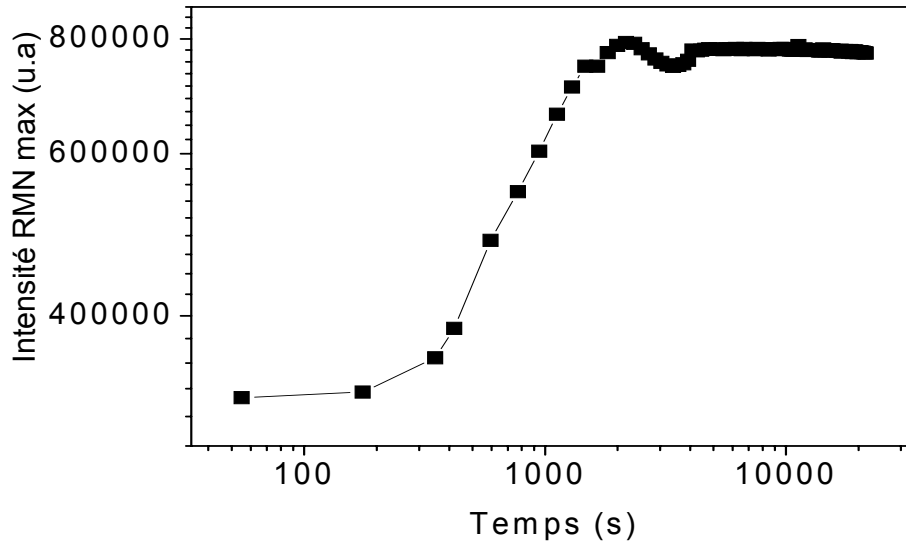


Fig. 10 : Evolution temporelle de l'intensité maximum du signal RMN dans une suspension au repos à 0.6 de fraction volumique de billes de $40 \mu\text{m}$ dans un solvant avec 0.15 g.cm^{-3} de différence de densité.

L'évolution temporelle du front de crémage est ainsi considérée comme la vitesse de crémage de la suspension. La Fig. 11 montre l'évolution dans le temps de cette vitesse. Nous constatons effectivement un crémage avec une vitesse de l'ordre de $1 \mu\text{m.s}^{-1}$. Cette vitesse reste relativement faible par rapport à la taille des billes ($40 \mu\text{m}$).

En plus, l'insert de la Fig. 11 montre les profils de concentration solide $\Phi(z)$ dans l'entrefer de la géométrie de Couette-IRM pour différents temps de mesure. Nous pouvons remarquer une suspension homogène au début de l'expérience (55 secondes) avec une fraction volumique solide qui reste constante sur toute la hauteur du cylindre intérieur de la géométrie de Couette-IRM. En revanche, avec le temps, la suspension devient très hétérogène avec une fraction volumique $\Phi(z)$ qui évolue avec la hauteur z . La fraction volumique passe

alors de 0.6 à plus de 0.62. Dans ces cas, la suspension est sous compaction maximale avec des fractions volumiques très proches de l'empilement maximal de sphères dures (0.63)

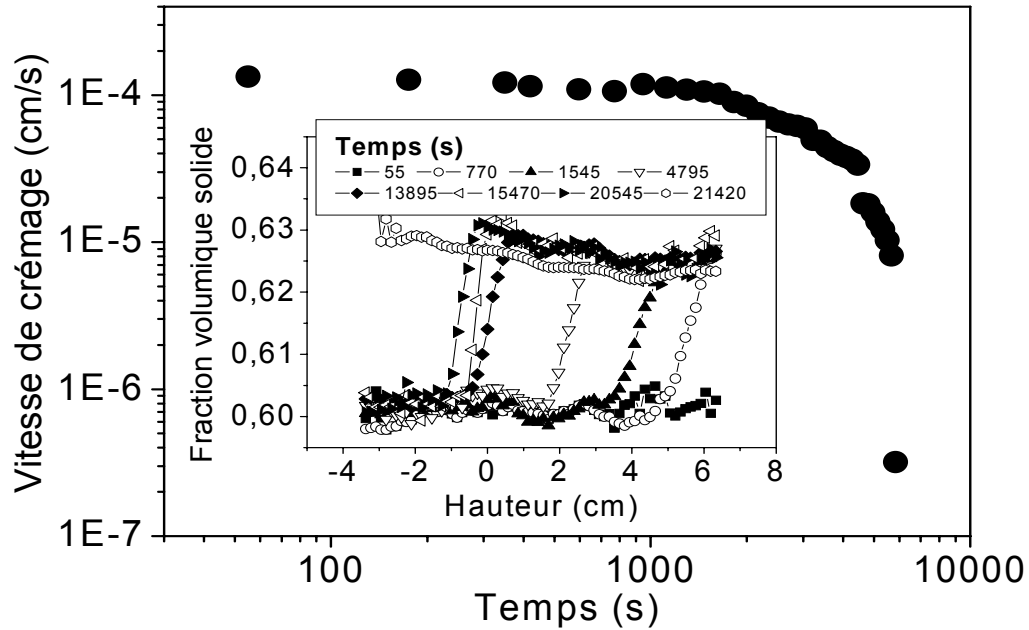


Fig. 11 : Vitesse de sédimentation en fonction du temps d'une suspension à 0.6 de fraction volumique avec un contraste de densité de 0.15 g.cm^{-3} sous cisaillement nul. Insert : Evolution temporelle du front de crémage sous cisaillement nul.

En somme, les mesures de concentrations sous cisaillement (Fig. 9a) montrent une absence totale de crémage ou de sédimentation pour différentes vitesses de rotation. Cette absence de crémage pendant l'établissement du régime permanent confirme la conclusion selon la quelle, le crémage n'est en aucun cas responsable de l'apparition de la localisation de l'écoulement et donc du seuil d'écoulement observé sur cette suspension. Par ailleurs, il est important d'insister sur le fait que sous cisaillement, le crémage est fortement freiné et la vitesse de crémage correspondante devient largement inférieure au $1 \mu\text{ms}^{-1}$ déterminée sous cisaillement nul.

5.3.3 Courbes d'écoulement : Lois locales

Nous nous proposons d'examiner la loi de comportement rhéologique $\tau = f(\dot{\gamma})$ des suspensions à partir des données de rhéologie macroscopique et celles obtenues localement par vélocimétrie magnétique du proton (IRM). En effet, à partir des profils des vitesses, le taux de cisaillement est donné par :

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v(r)}{\partial r} - \frac{v(r)}{r} \quad (5.2)$$

Les contraintes, quant à elles, sont déterminées à partir des couples en régime permanent obtenus en rhéométrie classique. Les expériences rhéométriques sont effectuées dans la géométrie de Couette-IRM sur un rhéomètre à contrainte imposée de type Bohlin C-VOR 200. Ainsi, l'utilisation de la contrainte (obtenue par rhéométrie) et du taux de

cisaillement (obtenue par IRM) pour chaque vitesse de rotation Ω imposée nous a permis de tracer la loi de comportement local $\tau = f(\dot{\gamma})$. Pour plus de détails voir le paragraphe (4.2.1.3)

La Fig. 12 montre l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement. Nous obtenons des courbes d'écoulement qui montrent le comportement à faibles taux cisaillement. Ainsi, dans le cas de la suspension adaptée en densité, un comportement linéaire est obtenu avec des contraintes de cisaillement qui restent très faibles voire nulles aux très bas taux de cisaillement. Ce comportement confirme l'inexistence de seuil d'écoulement pour cette suspension et son comportement peut être qualifié de Newtonien.

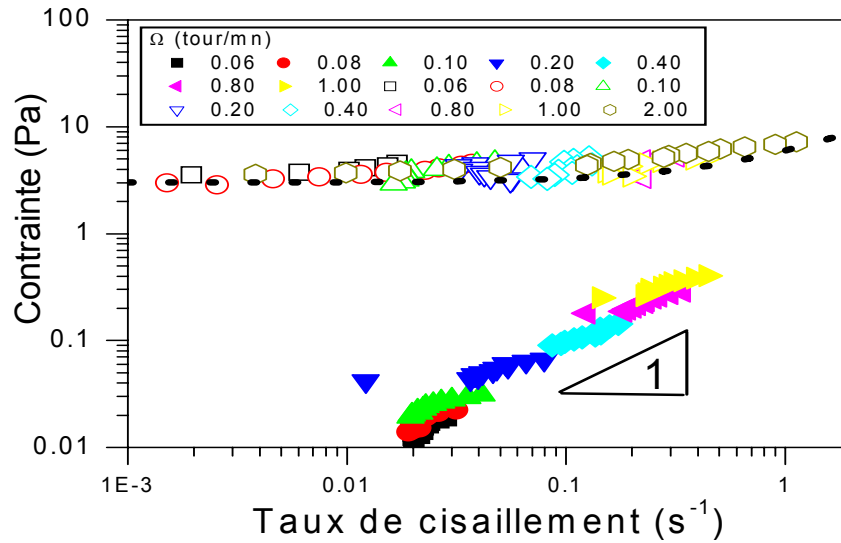


Fig. 11 : Lois de comportement locales et mise en évidence du seuil d'écoulement de suspensions de billes de $40 \mu\text{m}$ avec une fraction volumique de 0.6. Les symboles pleins représentent le cas où la suspension est adaptée en densité et les symboles creux le cas où une différence de densité de $\Delta\rho = 0.15 \text{ g/cm}^3$ est introduite entre les billes et le solvant. La ligne en pointillés représente le modèle de Bingham $\sigma = \sigma_{seuil} + k\dot{\gamma}$ avec $\sigma_{seuil} = 3 \text{ Pa}$ et $k = 3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

En revanche, lorsqu'une différence de densité est introduite entre le solvant et les billes en suspension, la loi d'écoulement obtenue présente une toute autre forme. La contrainte de cisaillement tend clairement vers une valeur finie (3Pa) aux faibles taux de cisaillement. Cette valeur correspond au seuil de contrainte en dessous duquel il ne peut y avoir d'écoulement. L'ajustement des données expérimentales par un modèle théorique de fluide à seuil simple tel que celui de Bingham confirme l'allure des profils de vitesse Newtoniens montrés sur la Fig. 7. La contrainte seuil obtenue reste très proche de celle obtenue en rhéométrie classique. En effet, les expériences de bifurcation de viscosité indiquent une contrainte seuil de 3.2 Pa pour un temps de fluage de 300 secondes. Pour des temps de fluage supérieurs, la valeur du seuil de contrainte devenait plus importante pour tendre vers la contrainte seuil de la suspension consolidée (Fig. 6). L'absence de crémage pendant l'établissement du régime permanent (Fig. 9) confirme la conclusion selon la quelle, le crémage n'est en aucun cas responsable de l'apparition de la localisation de l'écoulement et donc du seuil d'écoulement observé sur cette suspension.

5.4 Conclusion

A travers cette étude, nous avons essayé de caractériser le comportement mécanique de suspensions concentrées lorsqu'elles s'arrêtent de couler sous faibles contraintes de cisaillement. Nous avons étudié l'effet de la taille des billes en suspension sur l'existence du seuil d'écoulement. Par ailleurs, nous avons surtout examiné le rôle de la gravité sur l'existence du seuil d'écoulement.

Ainsi, l'introduction d'un très faible contraste de densité entre les billes et le fluide suspendant entraîne l'apparition d'un seuil d'écoulement qui n'existait pas jusqu'alors dans les suspensions adaptées en densité. Ce contraste de densité favorise ainsi une réorganisation des grains qui, par l'action de la gravité, entraîne une compaction de la suspension qui est à l'origine du seuil d'écoulement. Le mécanisme de compactage se fait localement sans sédimentation (ou crémage) à l'échelle de l'échantillon. La gravité induit alors un confinement local qui se traduit par des contacts assez étroits entre les particules. Dans le cas de crémage freiné, c'est-à-dire lorsque la concentration solide en particules devient très importante, les particules interagissent les unes avec les autres pour former un réseau solide dont les propriétés sont différentes de celles des particules individuelles [Pearse (1977)]. En particulier, les forces de cohésion de ce réseau lui permettent de supporter certaines contraintes. Il devient possible de définir alors la pression solide du réseau qui permet la description du phénomène de compactage des particules solides [Landman et White, (1992)]. Cette pression dépend bien sûr de la fraction volumique de solide, mais dépend aussi de la grandeur des interactions entre les particules et de la formation et destruction de pores permettant l'évacuation du liquide interstitiel hors du réseau de solide [Michaels et Bolger, (1962)]. Et la mise en écoulement de la suspension nécessiterait alors l'application de contraintes non négligeables afin de libérer les grains individuels des pièges constituées par leurs plus proches voisins. D'ailleurs, ces contacts sont à l'origine des frottements entre grains, quantifiés par le coefficient de friction effectif μ , lors de l'écoulement de la suspension. La valeur de ce coefficient de friction (0.48) reste du même ordre de grandeur de celui obtenu dans la littérature sur des matériaux granulaires secs et sur des suspensions concentrées de particules non colloïdales [Da Cruz et al (2002), Huang et al (2005)]

Le développement des bandes de cisaillement observées en rhéométrie locale par IRM peut s'expliquer par les inhomogénéités de contraintes : le milieu est plus proche du seuil de plasticité aux bords du cylindre extérieur qu'au cylindre intérieur. Qu'en est-il pour les autres configurations d'écoulements cisailés? La localisation est-elle une propriété intrinsèque de la rhéologie des matériaux granulaires, ou bien est-elle déclenchée par des variations des champs de contraintes? Cette question est soulevée par les simulations récentes obtenues pour le Couette plan en dynamique moléculaire et dynamique de contact [Da Cruz (2004) ; Iordanoff et Khonsari (2004)]. L'état de contrainte est dans ce cas parfaitement homogène et la localisation semble disparaître. Le profil de vitesse mesuré est linéaire sur des épaisseurs d'une centaine de grains. Ce résultat plaiderait donc pour une localisation déclenchée par des variations spatiales de contraintes. Pourtant, l'absence de seuil d'écoulement (de localisation) sur les suspensions adaptées en densité dans le cas des particules de 20 et 40 μm , rend la situation plus confuse. D'autant plus que cette observation reste valable jusqu'à des fractions volumiques de l'ordre de 0.62 : à des fractions volumiques supérieures, par exemple à 0.63, un « seuil d'écoulement » est observé quelque soit la taille des particules en suspension. A ces fractions volumiques, qui restent très proches de l'empilement maximum dans le cas de sphères dures, la préparation des échantillons devient assez pénible et les « suspensions » obtenues sont très compactes et il est même possible de former des moules avec de telles

échantillons. Dans ces conditions, il est presque impossible de générer un écoulement en bloc dans une géométrie conventionnelle de type Couette par exemple. Sur la Fig. 10, nous montrons le comportement mécanique sous écoulement de suspensions adaptée en densité avec une fraction volumique de 0.63 de billes de 20 μm . Nous remarquons que ce dernier reste insensible aux sollicitations de contraintes inférieures à 2000 Pa : l'échantillon reste bloqué avec des taux de cisaillement très faibles. En revanche, l'application d'une contrainte de 3000 Pa génère un mouvement. Cependant, avec cette contrainte, le cisaillement est fortement localisé avec un écoulement très fracturé d'où l'augmentation brusque du taux de cisaillement.

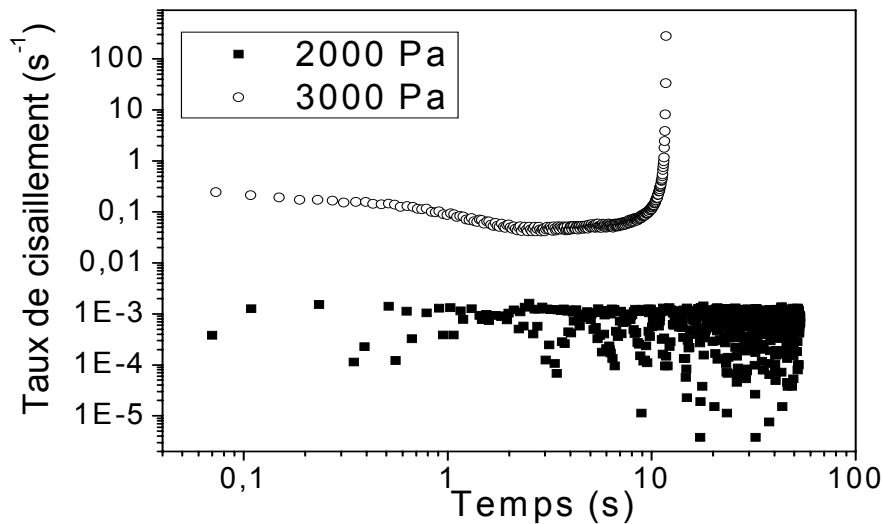


Fig. 10 : Seuil d'écoulement ou seuil de fracture de suspensions près de l'empilement maximum

Dans ce cas, le seuil observé ne peut être qu'un seuil de "contact" [Schwarz et al (2006)]. Bien qu'on soit adapté en densité, les fortes concentrations favorisent un contact étroit entre les grains d'où l'origine du seuil. Pour les suspensions adaptées en densité mais aux concentrations inférieures, ce contact très étroit entre les grains n'avait peut être pas lieu. Et l'observation du seuil d'écoulement ne pouvait être obtenue que par l'introduction d'une différence de densité entre les billes et le fluide suspendant. Cette différence de densité devient alors une source de confinement et induit alors des contacts étroits entre grains : non pas par sédimentation macroscopique mais par une réorganisation locale des grains ou par compaction uniquement à l'échelle des grains.

Par ailleurs, les suspensions de billes de diamètres supérieurs à 80 μm présentent un seuil d'écoulement même aux fractions volumiques inférieures. Cependant, il faut noter la différence d'aspect entre les suspensions des billes de 20 et 40 μm d'une part et celles avec les billes de diamètres supérieurs à 80 μm . A une fraction volumique de 0.60 par exemple, les premières suspensions se présentent sous forme de « pâtes » alors que les autres ressemblent plutôt à du sable mouillé.

En somme, l'origine des bandes de cisaillement dans les écoulements des suspensions granulaires quasi – statiques reste encore une question ouverte.

6.

Suspension modèle : Etude du rhéoépaississement

Ce chapitre est la suite logique de l'étude présentée dans le chapitre précédent. Nous étudions le comportement rhéologique de suspensions concentrées de particules non – browniennes présentant un comportement de rhéoépaississement assez marqué. Les particules utilisées dans cette étude sont des billes de PS de 20 et 40 μm de diamètre et avec une densité de 1.05 g.cm^{-3} . Nous mesurons la viscosité en fonction du taux de cisaillement. Le rhéoépaississement apparaît à partir d'un certain taux de cisaillement et est accompagné par des efforts normaux non nuls mais assez faibles par comparaison à ceux développés par une suspension concentrée de fécule de maïs. Le taux de cisaillement contrairement à la contrainte critique de rhéoépaississement dépend de l'entrefer de la géométrie de mesure. Différentes mesures de ces deux paramètres sont effectuées selon la taille et la distribution de tailles des billes mais aussi la concentration des suspensions. Parallèlement, des mesures de rhéométrie locale par IRM ont été effectuées. Nous observons un écoulement non localisé accompagné d'une légère migration des particules dans l'entrefer. Ce résultat important nous permet de conclure que le rhéoépaississement de ces suspensions de billes de PS pourrait être gouverné par la migration sous écoulement suite à un encombrement de l'écoulement

6.1 Caractérisation rhéologique : comportement général

Nous rappelons ici les principaux résultats obtenus, en rhéométrie classique, sur le comportement rhéologique de suspensions de billes de polystyrène de différentes tailles. Les expériences sont effectuées sur un rhéomètre à contrainte imposée de type Bohlin *C-VOR 200*. En effectuant une lente montée du taux de cisaillement (balayage logarithmique de 0.01 à 100 s^{-1} pendant 300 secondes), nous mesurons l'évolution de la viscosité apparente et de l'effort normal au cisaillement en fonction du taux de cisaillement.

6.1.1 La viscosité

L'étude rhéologique est réalisée sur des suspensions de billes de 20 et $40 \mu\text{m}$ de diamètre avec une fraction volumique de 0.58 . Il s'agit de suspensions adaptées en densité dans une solution de *NaI*. La géométrie Vane décrite dans les chapitres précédents ainsi qu'un plan – plan de 40 mm de diamètre sont utilisés. Rappelons que ces deux géométries présentent des interfaces rugueuses afin de minimiser le glissement à la paroi.

La Fig. 1 montre ainsi l'évolution de la viscosité apparente pour différentes tailles de billes dans différentes géométries.

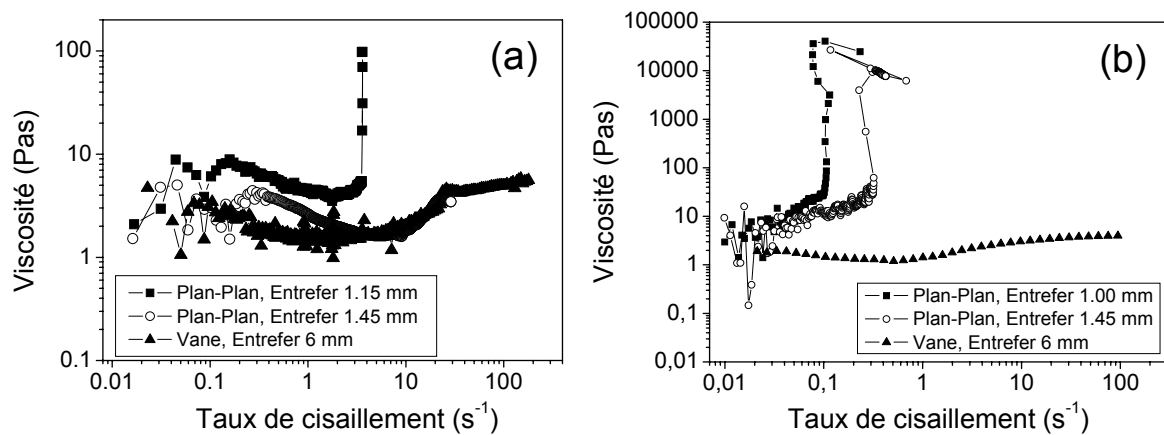


Fig. 1 : Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement dans différents types de cisaillement et pour différentes tailles de confinement d'une suspension adaptée en densité à 0.58 de fraction volumique de billes (a) de $20 \mu\text{m}$ (b) $40 \mu\text{m}$.

Dans les deux cas de billes, nous pouvons remarquer que le taux de cisaillement critique pour lequel une augmentation de viscosité est observée dépend très fortement, comme dans le cas de la suspension de fécule de maïs, du confinement. Le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement semble augmenter avec la taille de l'entrefer.

Le rhéoépaississement a été observée pour une grande variété de suspensions [Barnes, (1989)]. La majorité des travaux ont été menés sur des suspensions colloïdales [Boersma et al. (1990); Franks et al. (2000); Hoffman (1972)], avec une caractéristique commune des matériaux : une forte augmentation de viscosité pour un certain taux de cisaillement. Ce type de comportement est souvent dénommé rhéoépaississement discontinu. Ce type de rhéoépaississement ou le blocage sous cisaillement se produit lorsqu'une suspension subit une transition d'un comportement fluide à un comportement solide induite par le cisaillement. Parce que le blocage est associé à la géométrie de confinement des particules, il est raisonnable de s'attendre un effet important de la forme des particules sur la transition de

rhéoépaississement [Zukoski (1994)]. En effet, nous constatons dans le cadre de ces suspensions de billes modèles, que l'augmentation brutale de la viscosité dépend de la taille des particules en suspension mais aussi du confinement. Selon le confinement, on semble assister à deux types de rhéoépaississement « continu » et « discontinu ». Dans le cas de la géométrie Vane, un rhéoépaississement continu est observé pour les deux tailles de billes en suspension avec une augmentation très adoucie de la viscosité en fonction du taux de cisaillement. Cette géométrie présente un entrefer très large par rapport à la taille des billes. En revanche, avec les suspensions de fécules de maïs, un rhéoépaississement discontinu avec une augmentation très abrupte de la viscosité en fonction du taux de cisaillement est obtenu même en confinement large (Couette-IRM)

6.1.2 Effet du confinement

Pour chacun des tailles de billes, une étude complète de l'effet du confinement sur le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement mais aussi sur la nature de la transition est réalisée. Pour cela, une géométrie plan – plan avec différents entrefers est utilisée. Il est vrai que dans une telle géométrie, le taux de cisaillement est très inhomogène. L'utilisation de cette géométrie a été motivée, en plus des mesures de contraintes normales, par la simple raison de vouloir étudier l'effet de l'entrefer de façon continue. Nous ne pouvons pas utiliser une cellule de Couette ou Vane dans la mesure où nous avons observé que la taille du « fond » avait un effet sur le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement. Et ceci, nous l'avons expliqué par cet aspect de « réservoir » de dilatance comme le sont le surplus de pâtes autours de la cellule plan-plan après confinement et la zone « morte » de l'écoulement observée en IRM dans le cas de la suspension de fécule de maïs. L'étude est réalisée sur des suspensions adaptées en densité avec une fraction volumique de 0.58.

La Fig. 2 montre l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour différentes tailles de l'entrefer. Aux bas taux de cisaillement, un comportement relativement Newtonien est observé. A partir d'un certain taux de cisaillement, une augmentation plus ou moins prononcée de la viscosité est obtenue : c'est le régime de rhéoépaississement. Nous définissons le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement, le taux de cisaillement pour lequel la viscosité augmente de façon très nette. Ce taux de cisaillement dépend très fortement de la taille de l'entrefer : il évolue à peu près linéairement avec la taille de l'entrefer (Fig. 2c). Cependant, lorsque, après le confinement, un surplus de pâtes est laissé autours des disques de la géométrie plan – plan et en contact avec l'échantillon confiné, le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement augmente et devient indépendant de la taille de l'entrefer. Ce résultat reste en parfait accord avec les premières observations faites sur la suspension de fécule de maïs (Chapitre 4). De plus, nous pouvons remarquer que l'augmentation brutale de la viscosité toujours observée sur cette suspension en cisaillement plan – plan disparaît : le rhéoépaississement est caractérisé par une augmentation adoucie de la viscosité lorsqu'il y a un surplus de pâtes autours.

Par ailleurs, nous pouvons remarquer au passage que le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement augmente lorsque la taille des particules en suspension diminue. Plusieurs études sont disponibles sur une large gamme de tailles allant de 0.01 à 100 μm [Barnes (1989)]. De bons exemples de l'effet de la taille moyenne des particules sur le rhéoépaississement peuvent être trouvés dans les travaux de [Kaltwasser et al. (1981)].

De toute évidence, une réduction de la taille des particules retarde le rhéoépaississement et génère des taux de cisaillement critiques beaucoup plus élevés. L'effet de la taille des particules sur la transition de rhéoépaississement semble être relié au nombre

de Péclet. En effet, plus la taille des particules est importante, plus la contribution de l'énergie de cisaillement est importante, donc Pe augmente avec le rayon au cube des particules à un taux de cisaillement donné. Sur la gamme de gradient de cisaillement étudiée (0.01 à 100 s^{-1}), nous balayons les valeurs du nombre de Péclet en augmentant la taille des particules. En même temps, nous observons que les suspensions avec des billes de tailles supérieures à $80 \mu\text{m}$ présentaient un seuil d'écoulement très important et que aucun phénomène de rhéoépaississement n'est obtenu. Dans ce cas, il est possible qu'un comportement de rhéoépaississement soit présent sur cette suspension mais avec des taux de cisaillement critiques de rhéoépaississement très faibles pour être mesurables avec notre rhéomètre.

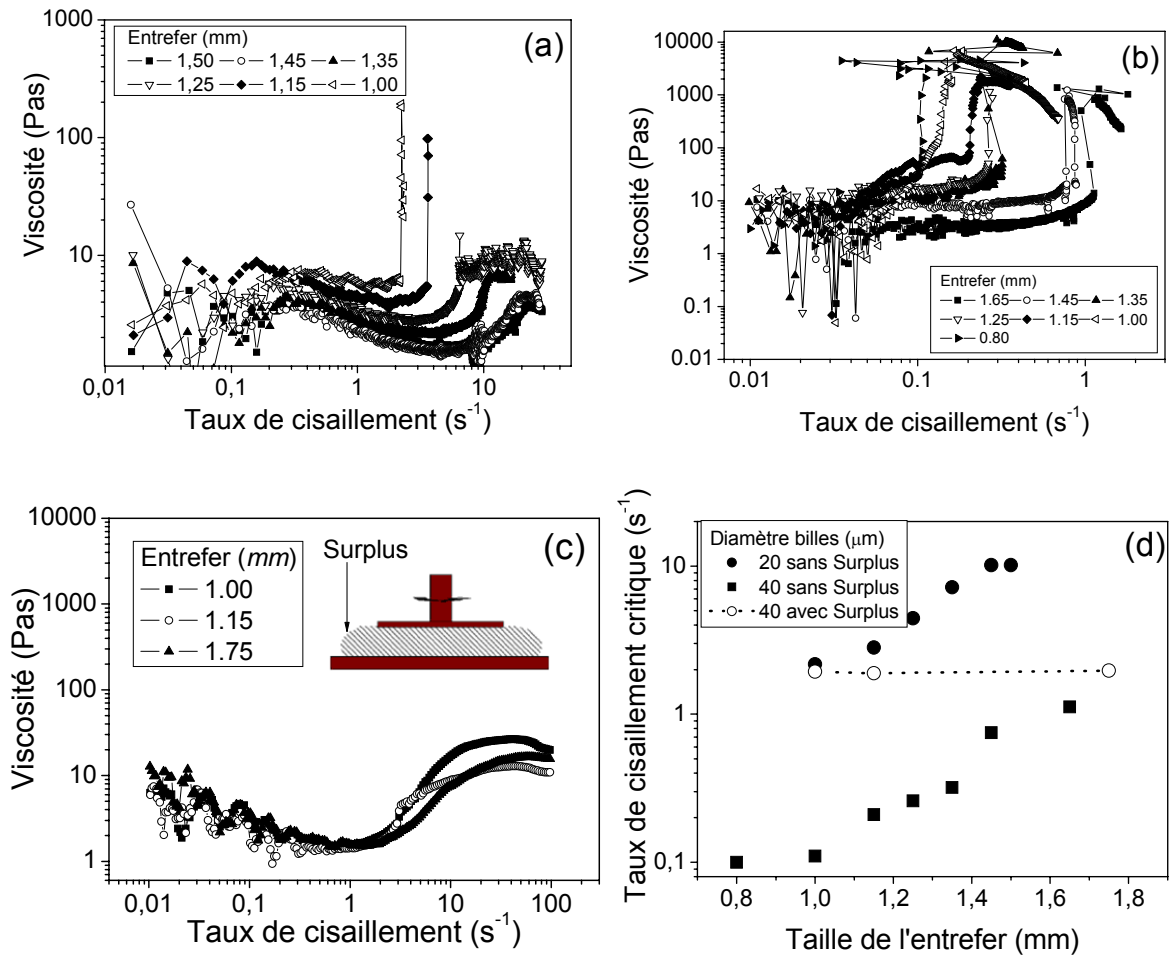


Fig. 2 : Effet du confinement : Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement d'une suspension adaptée en densité à 0.58 de fraction volumique (a) de billes de $20 \mu\text{m}$ et (b) de billes de $40 \mu\text{m}$. (c) de billes de $40 \mu\text{m}$ mais en présence d'un surplus de pâtes autour de la pâte confinée (d) Evolution du taux de cisaillement critique de rhéoépaississement en fonction de la taille de l'entrefer.

6.1.3 Les contraintes normales

L'augmentation de la viscosité avec le taux de cisaillement est accompagnée, comme dans le cas des suspensions de fécule de maïs, par une augmentation des contraintes normales (Fig. 3) qui restent cependant nettement moins importantes [Fall et al (2008)]. La différence principale des suspensions de billes de la fécule de maïs reste cependant la forme des particules. En effet, les grains de l'amidon de maïs ne sont ni sphériques ni oblongues, elles présentent des facettes et des angles qui sont principalement dus à des confinements dans les

cellules amyloplastiques lors de la biosynthèse. En plus, certains aspects de la microstructure, déjà évoqués dans le cas des suspensions de fécule de maïs, peuvent présenter des effets considérables sur le comportement rhéologique de la suspension (voir paragraphe 4.3.3.1).

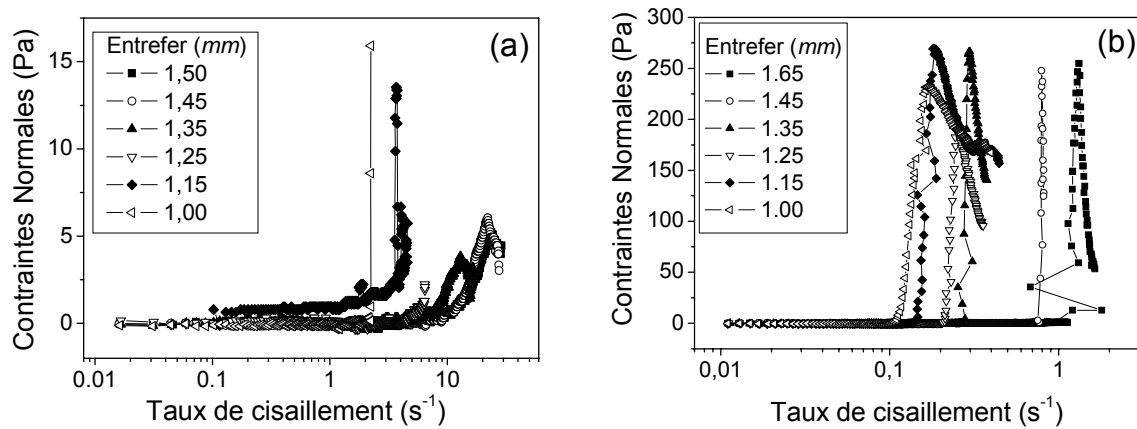


Fig. 3 : Evolution des contraintes normales en fonction du taux de cisaillement de suspensions (a) de 20 μm et (b) de 40 μm pour différentes tailles d'entrefer d'une géométrie plan – plan de 40 mm de diamètre

6.1.4 Effet de la concentration

Dans la partie qui va suivre nous nous intéressons à l'effet de la fraction volumique sur le comportement de rhéoépaississement. Pour différentes fractions volumiques d'une suspension de billes de 20 μm de diamètre, une lente montée logarithmique du taux de cisaillement de 0.01 à 100 s^{-1} est appliquée pendant 300 secondes avec la géométrie Vane. Cette géométrie à entrefer large est préférée d'une géométrie à faible entrefer par le fait que le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement devienne indépendant du confinement lorsque la taille de ce dernier devenait une importante. Une transition entre un régime de faible viscosité et de forte viscosité peut être observée au-delà d'une certaine fraction volumique (52%). La Fig. 4 trace l'évolution du taux de cisaillement et de la contrainte critique de rhéoépaississement en fonction de la fraction volumique.

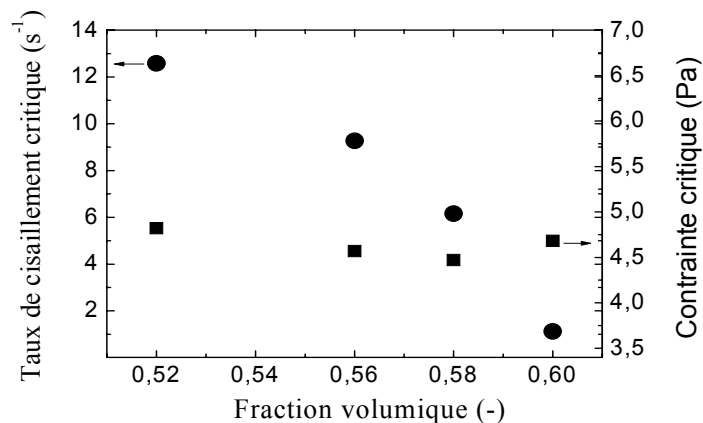


Fig. 4 : Evolution du taux de cisaillement (en cercle) et de la contrainte critique (en carré) de rhéoépaississement en fonction de la concentration

Nous observons que le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement diminue pour tendre vers zéro lorsque la fraction volumique augmente. En revanche, la contrainte

critique de rhéoépaississement reste constante quelque soit la concentration. Ce résultat est en accord avec ceux observés sur la suspension de fécule de maïs.

6.1.5 Effet de la polydispersité

En outre, comme nous avons pu le voir dans l'étude bibliographique, le rhéoépaississement n'est pas un phénomène propre aux systèmes monodisperses. Les suspensions polydisperses peuvent également, sous certaines conditions, présenter des comportements de rhéoépaississement. Pour étudier l'effet de la polydispersité, des systèmes bidisperses avec un mélange des billes de 20 et 40 μm sont réalisées. Le tableau ci-dessous indique la proportion des billes dans une chaque suspension.

Taille des billes	A = billes de 20 μm	B = billes de 40 μm
Fraction de billes en suspension : A/B (%)	0	100
	50	50
	85	15
	100	0

Le comportement rhéologique des suspensions à 0.58 de fraction volumique a été étudié avec des mesures de rhéométrie classique utilisant les mêmes protocoles expérimentaux. Les mesures sont effectuées avec la géométrie plan – plan pour un entrefer de 1.35mm. La Fig. 5 montre l'évolution de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement pour différents taux de dispersion. On observe des comportements rhéoépaississants avec cependant un rhéoépaississement très peu marqué lorsque la suspension est bidisperse.

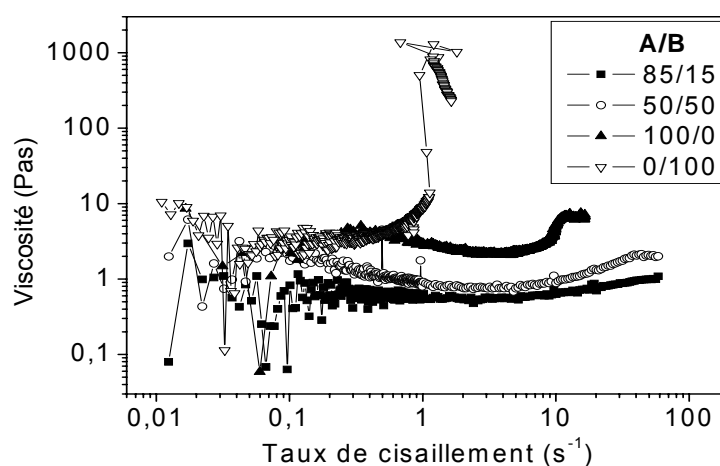


Fig. 5 : Effet de la polydispersité sur le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement pour une taille d'entrefer de 1.35 mm.

Dans les systèmes bidisperses, nous pouvons remarquer un rhéoépaississement très peu prononcé : la viscosité augmente très peu et très lentement avec le taux de cisaillement. Contrairement aux suspensions monodisperses, une augmentation très abrupte de la viscosité en fonction du taux de cisaillement peut être observée.

Cette observation reste compréhensible dans la mesure où la viscosité évolue fortement avec la fraction volumique dans les suspensions concentrées. L'optimisation de la

distribution de tailles d'une suspension entraîne, pour une même fraction volumique solide, une diminution de la viscosité, pouvant atteindre un facteur 50 [Barnes (1989)]. La transition d'encombrement ou de rhéoépaississement a lieu à une fraction volumique plus importante dans un système bidisperse car l'empilement y est plus compact [Goodwin and Mercer-Chalmers (1998)]. A même fraction volumique, la viscosité d'un système polydisperse sera plus faible que celle d'un ensemble monodisperse. La transition d'encombrement sera ainsi moins brutale avec une large distribution de tailles.

6.2 Mesures locales : Rhéométrie par IRM

Comme nous pouvons le constater dans les paragraphes précédents, l'écoulement dans une cellule de Couette à entrefer large présente un comportement de rhéoépaississement qui peut être qualifié de rhéoépaississement continu contrairement à celui d'une suspension concentrée de fécule de maïs. En effet, ces suspensions présentent un rhéoépaississement avec des contraintes normales très faibles et en plus l'écoulement n'est pas bloqué comme l'on pouvait le constater dans le cas d'une suspension concentrée de fécule de maïs. Cette absence de blocage même dans le régime de rhéoépaississement nous laisse optimiste sur une possible obtention de profils de vitesse dans ce régime, ce qui était impossible avec la suspension de fécule de maïs.

6.2.1 Systèmes étudiés et Protocoles expérimentaux

Les mesures de profils de vitesse sont réalisées avec la même géométrie de Couette-IRM décrite plus haut. Le cylindre intérieur est entraîné à une vitesse de rotation constante Ω comprise entre 0.01 et 100 *tours/min* correspondant à des taux de cisaillement moyens de 0.002 à 23.5 s^{-1} . Nous mesurons les profils de vitesse stationnaires dans l'entrefer pour diverses vitesses Ω . Deux suspensions de billes de polystyrène de 40 μm à 0.6 de fraction volumique sont étudiées. Il s'agit d'une suspension isodense et d'une suspension présentant une différence de densité de $\Delta\rho = 0.15 \text{ gcm}^{-3}$ entre les billes et la solution de NaI.

6.2.2 Profils de vitesse

La Fig. 6 (a) montre ainsi les profils de vitesse adimensionnés pour la suspension adaptée en densité. On observe, contrairement à la suspension de fécule de maïs, que l'écoulement n'est pas localisé. Pour des vitesses de rotation très faibles et jusqu'à 2 *tours/mn*, tout l'entrefer est cisailé. Ce comportement indique l'absence de tout seuil d'écoulement. En plus, l'évolution dans l'entrefer de la vitesse normalisée par rapport à la vitesse du cylindre intérieur montre une courbe maîtresse très peu différente du cas Newtonien. Ce comportement non localisé a été obtenu sur une suspension isodense de billes de 20 μm (Fig. 2 du Chap. 5). Par contre, pour des vitesses de rotation supérieures à 2 *tours/mn*, nous obtenons des profils de vitesse qui deviennent rapidement décroissantes dans l'entrefer. Il semble que ces mesures de profils de vitesse montrent l'existence de deux régimes d'écoulement : un régime non localisé aux faibles vitesses de rotation caractérisant une absence de seuil d'écoulement et un régime localisé aux vitesses de rotation élevées.

En revanche, sur la suspension présentant un contraste de densité entre les billes en suspension et le solvant, trois régimes d'écoulement sont observés :

- Pour de très basses vitesses de rotation (0.06 et 0.08 *tour/mn*), un écoulement localisé s'installe avec une rupture de pente très marquée des profils de vitesse à l'interface entre la zone en écoulement et celle à l'arrêt : le rayon critique délimitant ces deux zones permet de définir une contrainte critique qui caractérise le seuil d'écoulement (voir le paragraphe 5.3.2.2.1).

- Pour des vitesses de rotations comprises entre 0.1 et 1.0 *tour/mn*, un écoulement Newtonien est obtenu : tout le matériau est cisailé. Ceci est illustré sur la Fig. 6 (c).

- Lorsque la vitesse de rotation imposée au cylindre intérieur augmente, nous observons, comme dans le cas de la suspension adaptée en densité, des profils de vitesse d'allure exponentielle qui redeviennent localisés (Fig. 6 d). Nous pouvons remarquer que ces profils de vitesse sont très similaires et restent sur une courbe maîtresse et que la fraction de matériau cisailée dans l'entrefer reste la même quelque soit la vitesse de rotation imposée. En gros, le taux de cisaillement pour la transition entre les régimes localisés et non localisés reste difficile à évaluer mais peut être estimé entre 0.53 et 0.72 s^{-1} . Ces valeurs restent dans le même ordre de grandeur du taux de cisaillement critique de rhéoépaississement obtenu en rhéométrie classique.

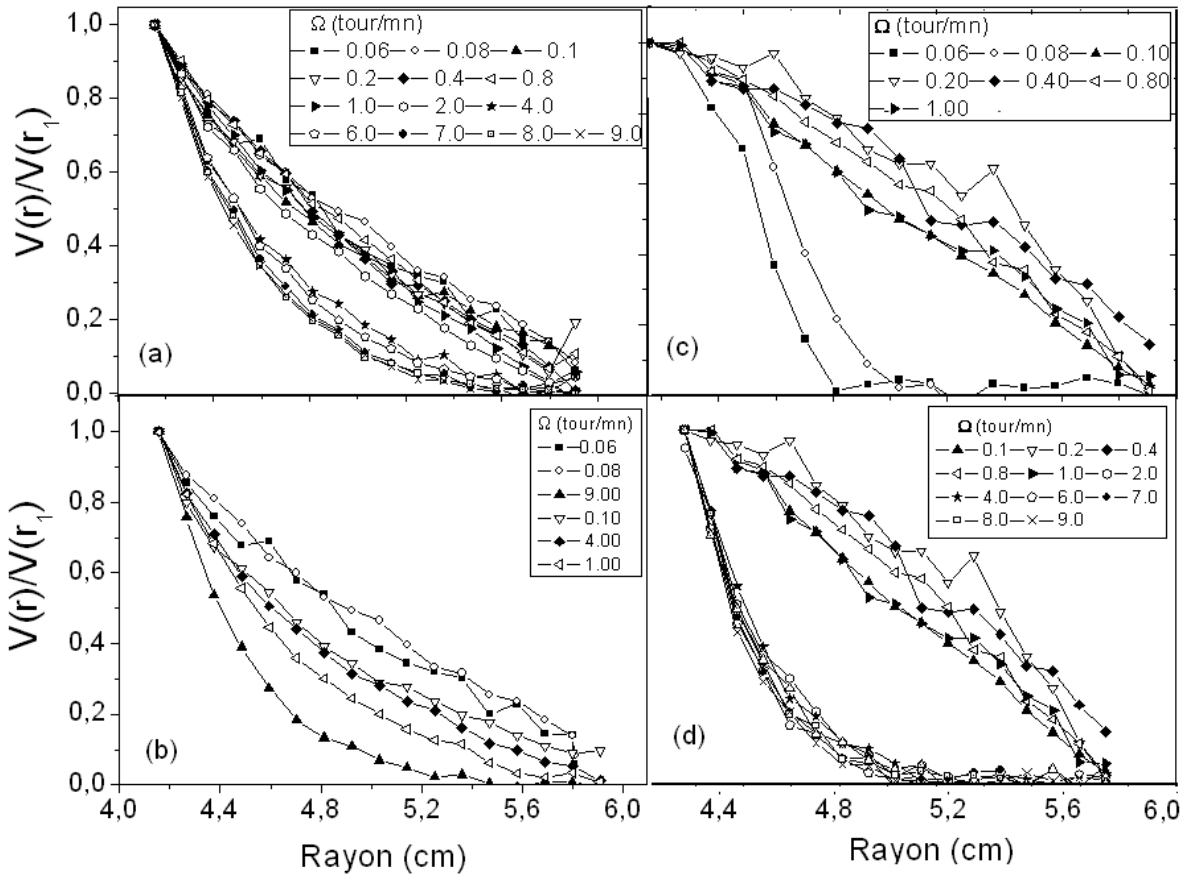


Fig. 6 : Profils de vitesses adimensionnés de suspensions de billes de polystyrène de 40 μm (a) : dans une solution de NaI de même densité. (b) Mise en évidence de la réversibilité sur la suspension adaptée en densité. (c) dans une solution de NaI présentant une différence de densité de 0.15 g/cm^3 pour de faibles vitesses de rotation : premier régime de localisation (d) pour les hautes vitesses de rotation : deuxième régime de localisation

L'absence de rupture de pente dans le deuxième régime de localisation peut être expliquée en considérant que la contrainte varie en $1/r^2$. Dans le cas où les contraintes imposées sont faibles, un cisaillement partiel est obtenu dans l'entrefer. Mais comme la contrainte devient très faible dans ce dernier, ceci est suivi par un arrêt brutal de l'écoulement se traduisant par une localisation avec rupture de pente des profils de vitesse qui est synonyme de seuil d'écoulement. La Fig. 6(c) montre très bien ce régime qu'on peut qualifier de FRICTIONNEL [Huang et al (2005)]. Ce régime est suivi d'un régime non localisé ou VISQUEUX dans lequel tout le matériau est cisailé. En revanche, dans le deuxième régime localisé, l'écoulement semble vraisemblablement localisé mais cette fois sans rupture de pente nette entre la zone cisailée et la zone non cisailée. Dans ce cas, comme la contrainte imposée ne peut être faible partout dans l'entrefer, l'arrêt ou le ralentissement de l'écoulement observé ne peut être dû qu'à un changement de comportement (rhéoépaississement) et ou à une migration des particules du cylindre intérieur vers le cylindre extérieur. Ce phénomène de migration peut-il être à l'origine de ce régime localisé observé dans cette géométrie de Couette ?

La migration, étant un comportement irréversible, a été observée, en rhéométrie classique sur une géométrie plus conventionnelle de type Vane, sur la suspension isodense. En effet, en appliquant une lente montée suivie d'une descente en taux de cisaillement, la viscosité de la suspension évolue de la même façon avec cependant des valeurs différentes lors de la montée et de la descente en cisaillement : à la descente, nous retrouvons un rhéoépaississement « continu » alors que la migration a déjà eu lieu (Fig. 7a) En plus, nous pouvons remarquer au passage le phénomène classique : à la descente, la viscosité apparente est plus basse ; la migration tend à diminuer la viscosité apparente plutôt qu'à l'augmenter pour des raisons bien compréhensibles (appauvrissement en particules près du cylindre interne). Ceci permet de d'affirmer que la migration ne peut être à l'origine du rhéoépaississement puisqu'on retrouve le rhéoépaississement à la descente

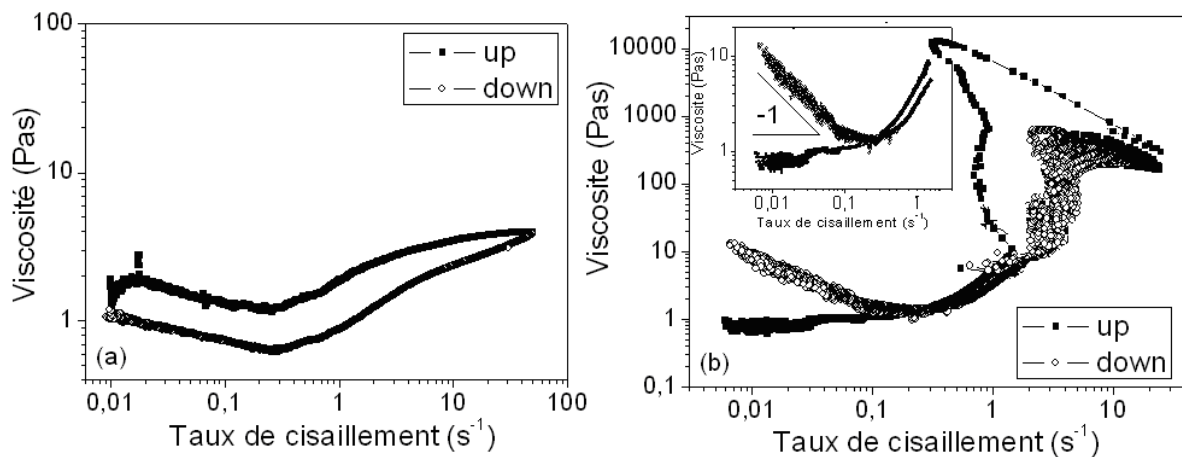


Fig. 7 : Mise en évidence de la migration : Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement lors d'une montée puis d'une descente en cisaillement (a) dans une cellule de Vane (b) dans une géométrie plan – plan. L'insert montre un zoom pour les faibles taux de cisaillement dans le cas du cisaillement plan.

De plus, dans le cas d'un cisaillement plan – plan (Fig. 7b), un comportement assez différent est observé : la viscosité apparente devient plus importante lors de la descente uniquement aux très faibles taux de cisaillement. Aux forts taux de cisaillement (à la limite de la transition de rhéoépaississement), l'appauvrissement en particules dans la couronne

centrale de rayon inférieur à celui des disques de la géométrie plan – plan (Fig. 8), suite à une migration vers le centre, explique ce phénomène classique de la migration comme dans le cas du Couette : la viscosité apparente reste moins importante à la descente par rapport à la montée en taux de cisaillement.

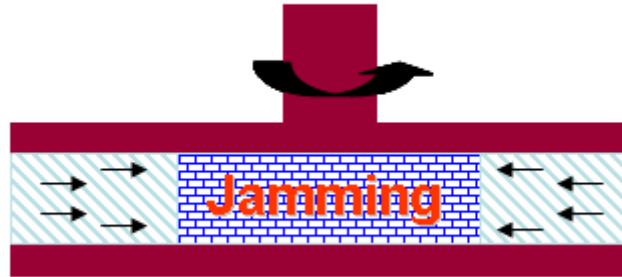


Fig. 8 : Schématisation de la migration en cisaillement plan – plan

Cependant aux faibles taux de cisaillement, l'accumulation des particules près du centre des disques favorise un blocage irréversible de la suspension (par le phénomène de migration) d'où le seuil observé (la pente de la viscosité en fonction du taux de cisaillement est égale à l'unité). Dans ce cas, la viscosité apparente devient plus importante lors de la descente contrairement à l'observation dans le cas d'une géométrie de Couette. Ce raisonnement reste compatible au principe de « réservoir » évoqué dans le cas de la suspension de fécule de maïs. En effet, nous avons remarqué que l'ajout d'un surplus de pâtes autour des disques retarde et surtout atténue le rhéoépaississement (Fig. 2)

En plus, ces mesures sur ces deux géométries nous montrent les deux différents aspects du rhéoépaississement. Avec le plan – plan, où le confinement reste très important, une augmentation brutale de la viscosité est observée : il s'agit d'un rhéoépaississement discontinu et le blocage de l'écoulement se fait d'un plan à l'autre comme cela est montré sur la Fig. 8. Nous pouvons remarquer au passage une différence considérable sur les contraintes normales développées par cette suspension modèle par comparaison avec celles des suspensions de fécule de maïs. La suspension de billes modèles développe des contraintes normales très faibles ($250Pa$ pour la suspension de billes contre $9000Pa$ pour la suspension de fécule de maïs). Cette différence de comportement peut s'expliquer par l'aspect lisse des particules modèles, contrairement aux particules de fécule de maïs qui présentent une rugosité très importante.

Dans la géométrie de Couette, la viscosité apparente de la suspension augmente continûment avec le taux de cisaillement : il s'agit d'un rhéoépaississement continu.

En somme, ces mesures de migration en géométrie classique montrent que la migration des particules n'est en aucun cas responsable du rhéoépaississement et donc du régime localisé observé sur ces suspensions dans le cas des fortes vitesses de rotation. En plus, il est important de noter que le passage des régimes localisé et non localisé reste parfaitement réversible. La Fig. 6 (b) montre les profils de vitesse adimensionnés sur la suspension adaptée en densité (absence de crémage et de sédimentation). Dans ce cas, sans précisaillement, les vitesses de rotation sont imposées dans le désordre.

Cependant, il est légitime de penser que la migration observée en Couette puisse être à l'origine du caractère continu du rhéoépaississement dans le cas de cette géométrie (augmentation très adoucie de la viscosité en fonction du taux de cisaillement). Pour y voir

plus clair, des mesures de concentration sont effectuées. En effet, il s'agit de quantifier les profils de concentration locaux par le biais de l'IRM.

6.2.3 Profils de concentration

Une migration irréversible accompagnant ce régime localisé (aux taux de cisaillement élevés) est observée à partir de mesures de profils de concentration par IRM. Le principe, dont le détail a été explicité par [Ovarlez et al (2006)], consiste à comparer les densités de protons présents dans le solvant (solution de NaI) et dans la suspension. La Fig. 9 représente l'évolution sous écoulement de la concentration dans l'entrefer de la géométrie Couette-IRM décrite dans les chapitres précédents. Le protocole expérimental reste le même que celui décrit au paragraphe 5.3.2.2.2.

Les mesures sont réalisées sur les suspensions de billes de $40\ \mu\text{m}$ de diamètre à 0.6 de fraction de volumique avec et sans contraste de densité entre les billes et le solvant.

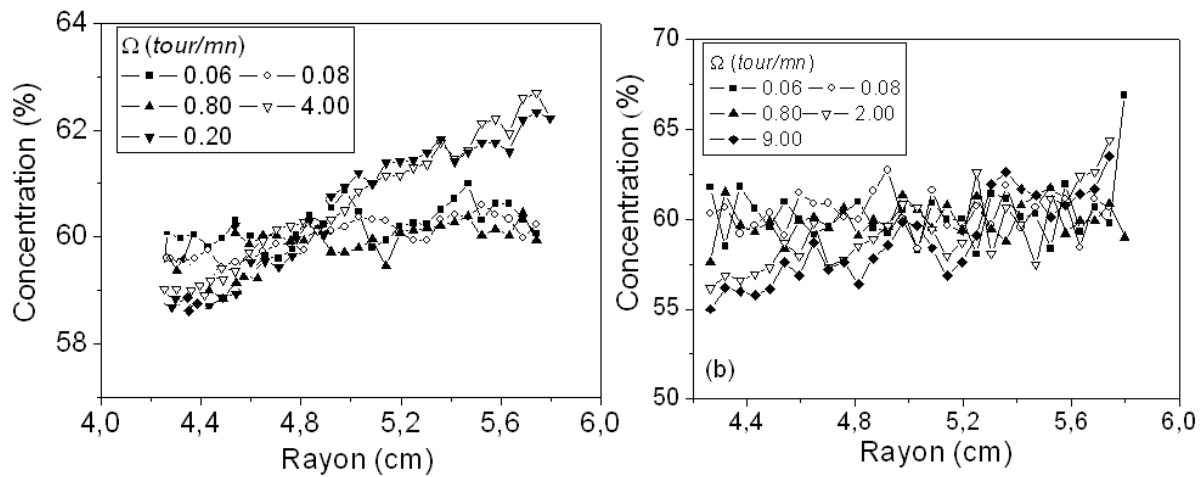


Fig. 9 : Profils de concentration obtenus pour différentes vitesses de rotation : (a) sur la suspension à 60% adaptée en densité : (b) sur la suspension à 60% avec une différence de densité de $0.15\ \text{g/cm}^3$

Ces graphes montrent que la concentration reste constante dans tout l'entrefer pour les très faibles vitesses de rotation. On obtient une concentration de l'ordre de 60%. Cette valeur correspond à la fraction volumique solide initiale de la suspension. Par contre, pour des vitesses de rotation plus élevées c'est-à-dire celles correspondantes au deuxième régime localisé, une migration est observée. En effet, en géométrie de Couette, si le fluide est Newtonien, le cisaillement varie en r^{-2} , avec r la distance à l'axe. La géométrie de Couette à large entrefer constitue ainsi un moyen efficace d'étudier le comportement des suspensions dans un gradient de cisaillement. Dans cette géométrie, [Abbott et al. (1991)] et plus tard [Tetlow et al. (1998)] ont montré que des suspensions adaptées en densité s'enrichissent en particules près du cylindre extérieur, là où le cisaillement est le plus faible. C'est exactement ce que montrent nos résultats : avec ces vitesses de rotation, la concentration mesurée reste plus faible du côté du cylindre intérieur que du cylindre extérieur. Cette migration des particules du cylindre intérieur vers le cylindre extérieur reste cependant irréversible. En effet, l'application d'une vitesse de rotation plus faible suite à ce premier écoulement, ne modifie pas l'état ou la répartition des particules dans l'entrefer.

6.2.4 Lois de comportement locales

Par ailleurs, afin de confirmer ces affirmations, nous nous proposons d'examiner le comportement rhéologique $\tau = f(\dot{\gamma})$ des suspensions à partir des données de rhéologie macroscopique et celles obtenues localement par IRM. La Fig. 10 montre l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement. La procédure théorique de ce calcul est bien explicitée dans le paragraphe (4.2.1.3)

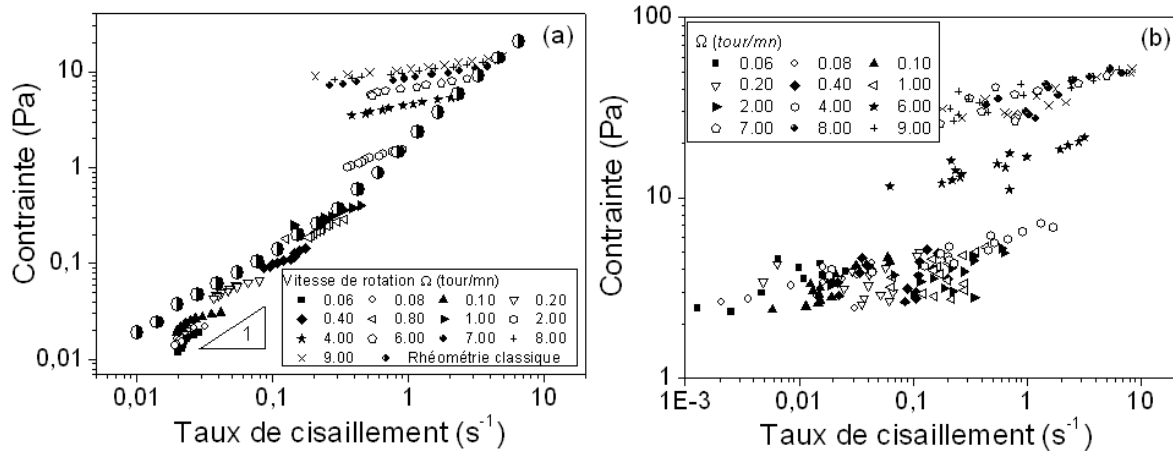


Fig. 10 : Loi de comportement local dans une suspension à 60% de billes de 40 μm présentant : (a) une différence de densité nulle : la courbe d'écoulement en rhéométrie classique est obtenue lors d'une rampe logarithmique du taux de cisaillement de 0.01 à 10 s^{-1} avec la même géométrie Couette-IRM ; (b) une différence de densité de 0.15 g/cm^3 .

Nous retrouvons ainsi la loi de comportement local qui décrit le comportement sous écoulement de la suspension dans une large gamme du taux de cisaillement. Ainsi, la suspension adaptée en densité est caractérisée aux faibles taux de cisaillement par un écoulement de type Newtonien (sans seuil d'écoulement). En revanche, dès qu'une différence de densité entre les billes et le solvant est introduite, un écoulement de type Bingham est observé avec un seuil d'écoulement bien défini. Par ailleurs, la très faible dispersion des points expérimentaux correspondants à cette partie de la loi locale témoigne de l'homogénéité de la suspension [Huang et Bonn (2007)].

Cependant, le point essentiel à signaler reste ce comportement des suspensions pour les taux de cisaillement les plus élevés. En effet, dans ce cas, un saut important des contraintes de cisaillement est constaté sur chacun des deux suspensions à partir d'un certain taux de cisaillement. Ce taux de cisaillement critique est par ailleurs du même ordre de grandeur de celui obtenu en rhéométrie classique. En plus sur la Fig. 10 (a), les données de rhéométrie classique sont en parfait accord avec celles obtenues localement en rhéométrie locale par IRM.

Pour les faibles vitesses de rotation (faibles taux de cisaillement) le système reste homogène (pas de migration), les lois locales obtenues partout dans l'entrefer se superposent et correspondent au comportement Newtonien.

Par ailleurs, comme le régime de rhéoépaississement est accompagné par une migration des particules du cylindre intérieur vers le cylindre extérieur, les données

expérimentales sont caractérisées par une forte dispersion. Cependant, la courbe classique coïncide avec les données IRM si l'on ne considère que les mesures de contrainte au niveau du cylindre intérieur (les mesures locales donnent accès à tous les taux de cisaillement dans l'entrefer).

L'inhomogénéité de la suspension est donc responsable de cette dispersion des données expérimentales qui correspondent en réalité à différentes lois locales selon la distribution de concentration dans l'entrefer suite à la migration des particules. Ainsi, la rupture de pente de la contrainte en fonction du taux de cisaillement observée lors de la transition vers le régime de rhéoépaississement dépend très fortement de la concentration. En effet, la migration sous écoulement étant irréversible, les profils de concentration dans ce régime ne dépendent que de la position dans l'entrefer.

Près du cylindre intérieur où un appauvrissement en particules s'opère, la loi locale correspond alors à la loi macroscopique avec une rupture de pente très peu prononcée. Dans ce cas, le rhéoépaississement de cette suspension peut être considéré de « continu ». Par contre, près du cylindre extérieur où la fraction volumique devient importante, une rupture de pente (contrainte en fonction du taux de cisaillement) devient plus ou moins abrupte selon la position dans l'entrefer et le rhéoépaississement correspondant peut être qualifié de discontinu comme celui observé en cisaillement plan (Fig. 2b).

La Fig. 11 illustre les différents scénarios possibles suivant la position de mesure dans l'entrefer. Ces différents scénarios ont été récemment décrits théoriquement sur des suspensions colloïdales présentant un comportement fortement rhéoépaississant [Holmes et al (2003), (2005)]

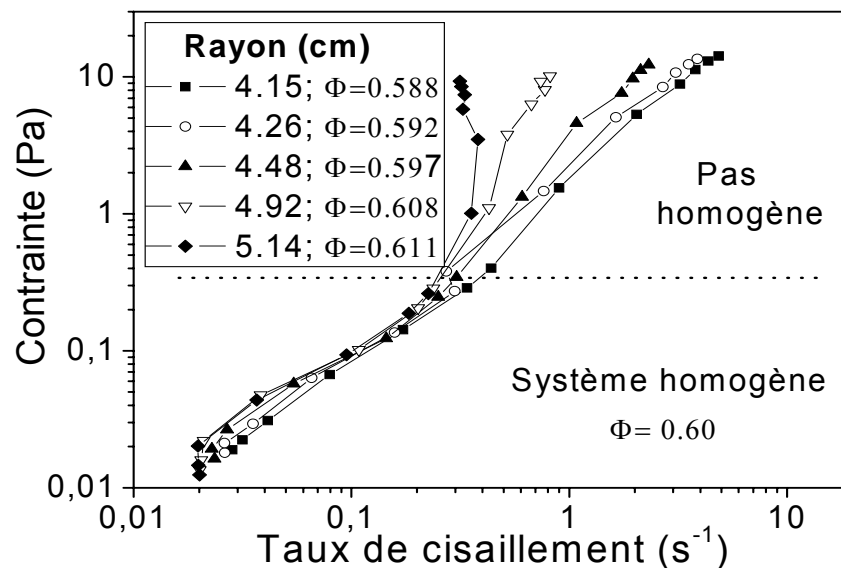


Fig. 11 : La loi de comportement selon la position de mesure dans l'entrefer. Effet de la migration sur la nature du rhéoépaississement

Nous pouvons remarquer au passage sur la Fig. 11 des analogies très intéressantes quant aux résultats obtenus en rhéologie classique et montrés sur la Fig. 3. En effet, sur cette dernière, nous montrons que la contrainte critique de rhéoépaississement reste constante avec la fraction volumique alors que le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement diminue

lorsque la fraction volumique augmente. Ces mêmes évolutions se retrouvent également sur la Fig. 11 avec cependant une contrainte critique de rhéoépaississement beaucoup moins importante sur les données locales. Cette différence de contrainte reste vraisemblablement liée à l'appauvrissement en particules observé près du cylindre intérieur de la géométrie Couette-IRM (entrefer 2 cm).

6.2.5 Rapport Migration – Rhéoépaississement

La migration dans les suspensions concentrées de particules non Browniennes est souvent qualifiée de phénomène diffusif [Nott et Brady (1994), Morris et Brady (1998) ; Mills et al (1995)]. Or dans nos expériences, nous observons plutôt un phénomène quasi instantané [Ovarlez et al (2006)]. En absence de rhéoépaississement, aucune migration instantanée n'étant observée, il n'est pas exclu que le rhéoépaississement soit à l'origine de ce phénomène.

Dans le cas d'une géométrie de Couette, les fortes valeurs de la contrainte de cisaillement près du cylindre intérieur devraient favoriser un rhéoépaississement discontinu avec une augmentation abrupte de la viscosité. Seulement, dans cette géométrie, la contrainte n'est pas uniforme partout dans l'entrefer : les particules migrent alors vers le cylindre extérieur où la contrainte y reste très faible. Cette migration favorise un appauvrissement en particules près du cylindre intérieur et une accumulation vers le cylindre extérieur. On assiste ainsi à un rhéoépaississement localement discontinu : la zone la plus concentrée, près du cylindre extérieur, se bloque. Du point de vue macroscopique, un rhéoépaississement continu est observé sans blocage de l'écoulement car la zone près du cylindre intérieur (moins concentrée) continue à couler. En plus cet écoulement peut être qualifié de visqueux vu la superposition des profils de vitesse. La Fig. 12 schématise l'appauvrissement en particules près du cylindre intérieur et le blocage local de l'écoulement dans le cas d'une géométrie de Couette.

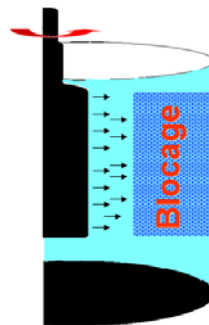


Fig. 12 : Schématisation de la migration en géométrie de Couette

En revanche, en cisaillement plan –plan, comme nous l'avons évoqué sur la Fig. 7 (b), la suspension de billes de 40 μm présente un rhéoépaississement discontinu. Dans ce cas, la migration crée une zone d'accumulation des particules (en principe vers le centre des disques) et un blocage de l'écoulement devient possible lorsque les structures particulières qui se forment lors du rhéoépaississement occupent la taille de l'entrefer. De plus ce raisonnement est cohérent avec l'observation du fait qu'un surplus de pâte autour des plans et laissé en contact avec l'échantillon dans l'entrefer atténue et retarde le rhéoépaississement. Dans ce cas, le rhéoépaississement est accompagné par une augmentation très peu prononcée de la viscosité en fonction du taux de cisaillement.

6.3 Conclusion

Les techniques de rhéométrie classique associées à la rhéométrie locale par IRM nous ont permis d'étudier en détail le comportement sous écoulement de suspensions modèles afin de comprendre et de répondre aux interrogations rencontrées dans le chapitre 4. En effet, dans ce chapitre, après une étude détaillée du comportement rhéologique et notamment du rhéoépaississement d'une suspension concentrée de fécule de maïs, nous nous sommes confrontés à une difficulté majeure de la détermination de profils de vitesse dans le régime rhéoépaississant : le rhéoépaississement d'une telle suspension, étant considéré comme discontinu, l'écoulement se bloquait systématiquement. La rugosité des particules de fécule et notamment la composition micro-structurale de cette suspension présentaient vraisemblablement un rôle sur la nature discontinue du rhéoépaississement.

C'est ainsi, que des suspensions modèles de particules parfaitement lisses et sphériques ont été utilisées dans le cadre de cette étude. Par comparaison à la suspension de fécule de maïs, les principaux résultats ont été obtenus avec cependant quelques différences :

- (i) Les contraintes normales dans le régime rhéoépaississant sont beaucoup plus importantes dans le cas de la suspension de fécule de maïs. D'ailleurs, ces faibles contraintes normales, vu la sensibilité de l'appareillage, expliquent pourquoi les essais de « dilatance » réalisés sur ces suspensions n'ont pas été concluants comme c'était le cas des suspensions de fécule de maïs. En effet, les expériences à contraintes normales imposées ne permettaient pas d'observer une dilatance suffisante capable d'augmenter la taille de l'entrefer (paragraphe 4.3.1)
- (ii) Les suspensions modèles peuvent présenter, selon le confinement (tailles des billes en suspension – taille de l'entrefer) un rhéoépaississement continu ou discontinu. Dans le cas d'une géométrie plan – plan, les suspensions de billes de 20 μm présentent une transition de rhéoépaississement continue lorsque la taille de l'entrefer est importante. Cette transition devient vite discontinue lorsque la taille de l'entrefer diminue. En revanche, un rhéoépaississement continu est observé, dans le cas d'une géométrie de Couette-large entrefer, avec une augmentation très adoucie de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement.
- (iii) Enfin, des profils locaux de vitesse ont pu être enregistrés par IRM dans le régime rhéoépaississant de suspensions modèles. Ceci nous a permis de constater que le rhéoépaississement se produit avec un régime d'écoulement fortement localisé dans le cas d'un écoulement de type Couette. Cette localisation permet ainsi de retrouver des lois de comportement locales selon la position radiale de mesure : près du cylindre intérieur, une loi locale avec une rupture de pente peu prononcée de la contrainte en fonction du taux de cisaillement est observée (rhéoépaississement continu) et près du cylindre extérieur, une rupture de pente très abrupte de la contrainte en fonction du taux de cisaillement est constatée, dans ce cas, le rhéoépaississement peut être qualifié de discontinu. De plus, cette observation reste en accord avec le rhéoépaississement continu observé en géométrie de Couette. En effet, dans ce cas, le rhéoépaississement discontinu se fait localement uniquement près du cylindre extérieur suite à un appauvrissement en particules de la zone près du cylindre intérieur suite à la migration instantanée observée dans le régime de rhéoépaississement.

Références bibliographiques

- J.R. Abbott, N. Tetlow, A. L. Graham, S. A. Altobelli, E. Fukushima, L. A. Mondy, and T. S. Stephens, “Experimental observations of particle migration in concentrated suspensions: Couette flow,” *J. Rheol.* **35**, 773-795 (1991).
- C. Ancey et P. Coussot, “Transition frictionnelle/visqueuse pour une suspension granulaire”, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1**, 327, Série II b, 515 – 522, (1999)
- R.A. Bagnold, “Experiments on a gravity-free dispersion of large solid spheres in a Newtonian fluid under shear”, *Proc. R. Soc. Lond. A* **225**, 4963 (1954).
- D. Bonn, P. Coussot, H. T. Huynh, F. Bertrand, and G. Debrégeas, *Europhys. Lett.*, **59**, 786 (2002)
- P. Coussot et al. “Avalanche behaviour in yield stress fluids”. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 175501, (2002)
- P. Coussot et al. “Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids”. *J. Rheol.* **46**, 573, (2002)
- P. Coussot et al. “Coexistence of liquid and solid phases in flowing glassy materials”. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 218301, (2002)
- P. Coussot et al. “Continuous or catastrophic solid-liquid transition in jammed systems”. *Physics of fluids*, **17**, 011704 (2005)
- P. Coussot. “*Rheometry of Pastes, Suspensions and Granular Materials*”. John Wiley & Sons, New York, (2005).
- F. Da Cruz, “Ecoulement de grains secs: Frottement et blocage” *Thèse de Doctorat, ENPC* (2004)
- F. Da Cruz, F. Chevoir, D. Bonn, and P. Coussot, “Viscosity bifurcation in granular materials, foams, and emulsions,” *Phys. Rev. E* **66**, 051305 (2002).
- A. Fall et al. “Shear thickening of corn starch suspension as a re-entrant jamming transition”, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 018301 (2008)
- M.L. Hunt, R. Zenit, C. S. Campbell, and C. E. Brennen, “Revisiting the 1954 suspension experiments of R. A. Bagnold,” *J. Fluid Mech.* **452**, 1-24 (2002).
- N. Huang, G. Ovarlez, F. Bertrand, S. Rodts, P. Coussot and D. Bonn, “Flow of wet granular materials”, *Phys. Rev. Lett.*, **94** 028301 (2005)
- N. Huang “Rhéologie des pâtes”, *Thèse de Doctorat, Université Paris 6*, (2006)

- N. Huang and D. Bonn, “Viscosity of dense suspension in Couette flow”. *J. Fluid. Mech.* **590**, 497-507, (2007)
- A. Einstein. “Investigations on the theory of the brownian movement (corrections, ann. Phys., 1911, vol. 34, p. 311), traduction de a.d. cowper, 1926. *Annalender Physik*, 19, 289, (1906)
- I. Iordanoff, I. & Khonsari, M. M. “Granular lubrication: toward an understanding between kinetic and fluid regime”. *ASME J. Tribol.* **126**, 137–145(2004).
- F. Gadala-Maria, and A. Acrivos, “Shear-induced structure in a concentrated suspension of solid spheres,” *J. Rheol.* **24**, 799-814 (1980).
- J. Goodwin, and J. Mercer-Chalmers. “Flow induced aggregation of colloidal dispersion”. *Kluwer Academic Publishers*, (1998).
- T.S. Komatsu, S. Inagaki, N. Nakagawa, and S. Nasuno, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1757 (2001).
- M. Krieger, T.J. Dougherty, “A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres”, *Tram. Soc. Rheol.*, III, 137- 152, (1956)
- D. Leighton, and A. Acrivos, “Measurement of shear-induced self-diffusion in concentrated suspensions of spheres,” *J. Fluid Mech.* **177**, 109-131 (1987a).
- K.A. Landman, et L.R. White, "Determination of the Hindered Settling Factor for Flocculated Suspensions", *AIChE Journal*, **38**,2, 184-192 (1992).
- D. Leighton, and A. Acrivos, “The shear-induced migration of particles in concentrated suspensions,” *J. Fluid Mech.* **181**, 415-439 (1987b).
- W. Losert, L. Bocquet, T. C. Lubenski, and J. P. Gollub, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1428 (2000).
- F. Mahaut et al. “Yield stress and elastic modulus of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids” *J. Rheol.*, **52**, 1, 287-313, (2008)
- S.H. Maron, P. Pierce, “Application of Ree-Eyring generalized flow theory to suspensions of spheical particules”, *J. Colloid Sci.*, **11**, 80-95, (1956)
- A.S. Michaels et J.C. Bolger, "Settling Rates and Sediment Volumes of Flocculated Kaolin Suspensions", *I&EC Fundamentals*, **1**, 24-33 (1962).
- P. Mills and P. Snabre “ Rheology and structure of Concentrated Suspensions of Hard Spheres. Shear Induced Particle Migration”. *J. Phys. II France* **5**, 1957-1608 (1995)
- P. Moller et al. “Yield stress and thixotropy: on the difficulty of measuring yield stresses in practice” *Soft Matter*, **2**, 274–283, (2006)
- J.F. Morris and J.F. Brady, *Int. J. Multiphase Flow*, **24**, 105, (1998)
- P.R. Nott and J.F. Brady, *J.F.J. Fluid Mech.*, **275**, 157, (1994)

B.N.J. Persson, "Sliding Friction :Physical principles and Applications", pp. 21, Springer eds, Nano-Science and Technology, (1998).

M.J. Pearse, "Gravity Thickening Theories : A Review", Warren Spring Laboratory, U.K. (1977).

R.J. Phillips, R. C. Armstrong, R. A. Brown, A. L. Graham, and J. R. Abbott, "A constitutive equation for concentrated suspensions that accounts for shear-induced particle migration," *Phys. Fluids* **4**, 30-40 (1992).

O. Pouliquen "Scaling laws in granular flows down rough inclined planes", *Physics of Fluids*, **11**, 542-548, (1999)

Ovarlez, G., F. Bertrand, S. Rodts. Local determination of the constitutive law of a dense suspension of noncolloidal particles through magnetic resonance imaging. *J. Rheol.* **50**, 256-292 (2006).

A. Ragouilliaux « Etude rhéophysique de systèmes émulsions inverses / argile organophile. Applications aux boues de forage pétrolier ». *Thèse de Doctorat, Université paris 6*, (2007)

J. M. Schwarz, A. J. Liu and L. Q. Chayes "The onset of jamming as the sudden emergence of an infinite k-core cluster". *Europhys. Lett.* **73** 560-566, (2006)

N. Tetlow, A. L. Graham, M. S. Ingber, S. R. Subia, L. A. Mondy, and S. A. Altobelli, "Particle migration in a Couette apparatus: Experiment and modeling," *J. Rheol.* **42**, 307-327 (1998).

7.

Suspensions floculées par pontage réversible

Dans de nombreux processus industriels interviennent des fluides complexes chargés en particules solides. Ces fluides sont très souvent non newtoniens, qu'il s'agisse de matrices polymères, de solutions de polymères ou de mousses. Des études précédentes [Weitz (2000), Bruyn et al (2008)] ont montré que l'addition de polymères à des dispersions colloïdales provoque une modification importante de leurs propriétés rhéologiques. Les propriétés rhéologiques de ces suspensions dépendent en effet interactions qui peuvent s'établir au niveau microscopique entre les particules anisotropiques dispersées en milieu aqueux, et qui sont modifiées par la présence de polymères

Dans ce travail, nous étudions l'effet du polyéthylèneoxyde (PEO) sur le comportement rhéologique des suspensions de Laponite. Des mesures rhéologiques, en régime permanent, ont été effectuées sur des suspensions de Laponite de faible concentration (inférieures à 2.25% en masse) et sur des mélanges Laponite – PEO à différentes concentrations. L'étude rhéologique a révélé que ces suspensions pouvaient présenter un comportement rhéoépaississant très marqué. En effet, avec le cisaillement, ces suspensions peuvent passer d'un liquide à peine plus visqueux que l'eau à des solides suffisamment élastiques pour soutenir leur propre poids par des mécanismes de rhéoépaississement continu ou discontinu suivant la concentration en polymère. L'origine de ce changement de comportement a été discutée sur la base de : i) l'étude rhéologique réalisée sur les solutions aqueuses de PEO et : ii) l'étude de la rhéologie de la suspension de Laponite de base et des mélanges Laponite – PEO.

7.1 Les polymères rhéoépaississants

Les solutions de polymères sont souvent connues pour leur caractère rhéofluidifiant : leur viscosité diminue avec le cisaillement. Cependant, il existe deux types de polymères qui, dans des conditions spécifiques, peuvent présenter des comportements de rhéoépaississement. Il s'agit des polymères en mauvais solvant et les polymères associatifs

Les polymères en mauvais solvant

Les polymères de grandes masses moléculaires dans certaines conditions de solvant Θ peuvent présenter un comportement de rhéoépaississement en régime dilué [Layec Raphalen et al. (1976)]. Ce changement de comportement sous cisaillement est souvent expliqué par une formation d'agrégats entre les macromolécules induite par le cisaillement. Ce mécanisme, relié aux fluctuations de concentration et à l'orientation des macromolécules dans la direction de l'écoulement, a été confirmé expérimentalement par des mesures de rhéométrie associées à la diffusion de lumière [Yanase et al (1991) ; Kishbaugh et al (1993)]. En effet, les fluctuations de concentration sont favorisées par le cisaillement par le couplage entre la contrainte de cisaillement et la microstructure dans l'échantillon [Van Egmond (1997)]. Une augmentation de ces fluctuations peut entraîner des associations entre macromolécules et cet effet est favorisé par la mauvaise qualité du solvant. Dans ce cas, les macromolécules ne présentent aucune interaction répulsive de type volume exclu. Le régime de rhéoépaississement est souvent d'amplitude relativement faible avec une augmentation de viscosité assez continue contrairement au rhéoépaississement d'une suspension concentrée de fécule de maïs qualifié de discontinu avec une augmentation brutale de viscosité en fonction du cisaillement [Fall et al (2008)]. Les études expérimentales dans une solution de polyacrylamide partiellement hydratée dans un mélange eau/glycérol [Dupuis et al (1994)] montrent une rhéofluidification aux faibles taux de cisaillement. Cette phase est suivie, à partir d'un taux de cisaillement critique, d'un comportement de rhéoépaississement avec une augmentation d'un facteur de l'ordre de 2 de la viscosité. Cette légère augmentation de viscosité est suivie d'une évolution constante aux taux de cisaillement élevés.

Les polymères associatifs

Ces polymères associatifs sont constitués d'un squelette macromoléculaire soluble en présence d'un solvant. Sur cette macromolécule, des groupes « collants » s'associent en solution sous forme de nœuds de réticulation réversibles. Les structures formées par ce type de polymères en solution dépendent de nombreux paramètres tels que la concentration en polymère, le nombre de chaînes par macromolécule, la force des liaisons physiques,....

La présence des liaisons réversibles entre les macromolécules augmente l'attraction entre elles et diminue leur affinité pour le solvant. Dans ces systèmes, il y a systématiquement une balance entre les associations et la séparation de phase. L'augmentation de l'attraction ou la diminution du nombre de groupes « collants » par chaîne conduit à une agrégation plus importante qui dans certains cas mène à une séparation de phase macroscopique.

Un nombre important de ces polymères associatifs montre un comportement de rhéoépaississement quelque soit l'architecture ou la nature des associations [Tam et al (1998)]. Cependant, le microscopique du rhéoépaississement observé sur ces systèmes reste un sujet ouvert. En effet, la théorie des réseaux temporaires introduite par [Tanaka et Edwards (1992)] ne permet pas de prédire ce phénomène de rhéoépaississement. Néanmoins, ce modèle a été adapté pour expliquer cette propriété. Par exemple, il est possible d'introduire un

taux de réticulation dépendant de la déformation [Ahn et Osaki (1994)]. Par ailleurs, ce modèle a été modifié par [Wang (1992)] afin d'autoriser des chaînes de polymères libres de rejoindre le réseau. Dans ce cas, un cisaillement modéré implique un rhéoépaississement suite à une augmentation du nombre de connexions dans le réseau.

7.2 Caractérisation rhéologique des solutions de PEO

7.2.1 La viscosité en fonction du cisaillement

Les mesures de viscosité ont été effectuées sur une géométrie cône – plan de 27.5 mm de rayon avec une ouverture de 0.5°. Pour des solutions de différentes concentrations en PEO, une lente montée logarithmique de 120 à 7300 s⁻¹ du taux de cisaillement a été appliquée.

La Fig. 1 montre la viscosité d'une solution de PEO à différentes concentrations lors d'un tel cisaillement. La présence de PEO modifie très sensiblement la viscosité : celle-ci augmente avec la concentration en PEO. En plus ces solutions ont un caractère un effet rhéofluidifiant négligeable à faible concentration. Pour les solutions à concentrations plus élevées, la viscosité tend vers une valeur constante appelée viscosité à cisaillement nul η_0 aux faibles cisaillements. Par contre, les forts cisaillements induisent un comportement de rhéofluidification avec une diminution de la viscosité. La viscosité de ces solutions de PEO est relativement bien ajustée par le modèle de Carreau qui tient en compte du plateau de la viscosité à cisaillement nul.

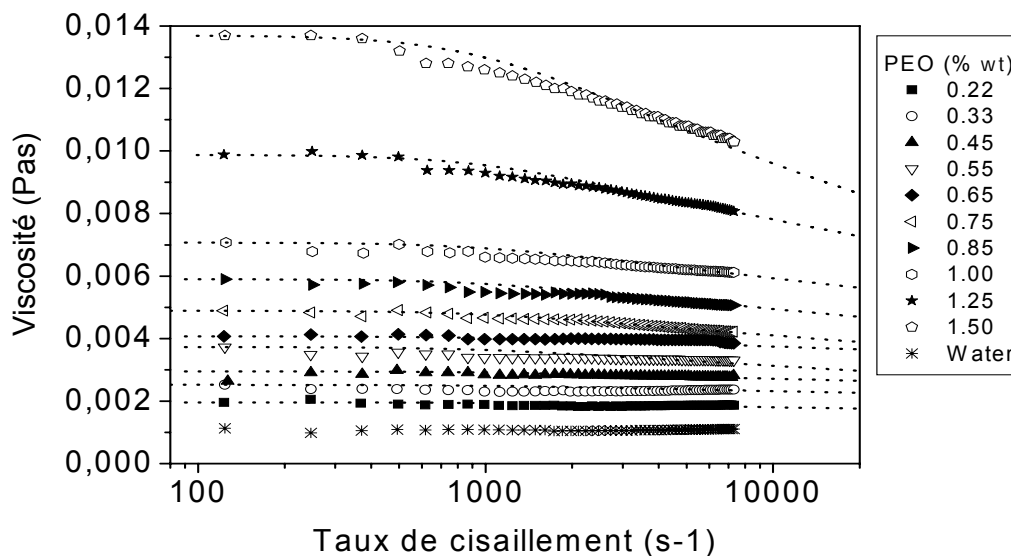


Fig. 1 : Evolution en fonction du cisaillement de la viscosité d'une solution de PEO à différentes concentrations. Les lignes en pointillés correspondent à un ajustement par le modèle de Carreau $\eta = \eta_0(1 + (\tau\dot{\gamma})^2)^{-m}$

7.2.2 Mise en évidence de la concentration C*

Aux basses concentrations, les chaînes de polymères sont sous forme de pelotes isolées. La concentration critique d'enchevêtrement (C*) est la concentration à partir de

laquelle les chaînes se recouvrent. Elle indique ainsi la concentration à partir de laquelle l'enchevêtrement des polymères devient important.

Pour un système polymère – solvant donné, la concentration critique C^* caractérise un changement de régime. Cette concentration peut être déterminée expérimentalement par l'étude de la variation de la viscosité spécifique η_{sp} , à faible taux de cisaillement, en fonction de la concentration de polymère [Rodd *et al.* (2000) ; Clasen et Kulicke (2001)] :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_0 - \eta_{sol}}{\eta_{sol}} = \eta_r - 1 \quad (7.1)$$

où η_0 la viscosité à cisaillement nul, η_{sol} est la viscosité du solvant (eau) et η_r représente la viscosité relative.

Dans une solution de polymère, le volume hydrodynamique d'un polymère évolue avec la concentration critique d'enchevêtrement. Un nouveau paramètre, indépendamment de la qualité du solvant, a été proposé pour décrire le changement de régime hydrodynamique. Il s'agit du produit $C[\eta]$, sans dimension, appelé paramètre de recouvrement [Clasen et Kulicke (2001)] et donné par la relation suivante :

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right) = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{red}) \quad (7.2)$$

où C représente la concentration en polymère, $[\eta]$ la viscosité intrinsèque de la solution avec une dimension de l'inverse d'une concentration et η_{red} est la viscosité réduite.

En pratique, la concentration critique de recouvrement est définie par une relation du type $C^*[\eta] = \text{constante}$. Suivant le modèle utilisé pour définir le recouvrement géométrique des chaînes assimilées à des sphères : i) sphères tangentes distantes du double du rayon d'une chaîne isolée (compacité = 0,52) ; ii) structure hexagonale compacte (compacité = 0,74) ou iii) concentration homogène en segments dans tout le volume (compacité = 1). On obtient respectivement $C^*[\eta] = 0,77 ; 1,08 ; 1,47$; ce qui conduit d'une manière générale à poser [Perrin et Hourdet (1997)] : $C^*[\eta] \approx 1$

On définit une deuxième concentration critique, C^{**} , de transition entre le régime semi – dilué et régime concentré. Cette transition est importante d'un point de vue rhéologique, dans la mesure où l'existence d'enchevêtrements confère à la solution de polymère un comportement viscoélastique ainsi qu'un caractère rhéofluidifiant marqué. D'une manière générale, $C^{**}[\eta]$ se situe dans une gamme plus au moins réduite. On le situe couramment à $C^{**}[\eta] \approx 10$, soit [Graessley (1980) ; Perrin et Hourdet (1997)].

La Fig. 2 montre une représentation schématique de la concentration C^* séparant les régimes dilué ($C < C^*$) et semi – dilué ($C > C^*$). Dans une solution diluée, chaque macromolécule est considérée comme isolée et seules les interactions entre le polymère et le solvant sont à considérées : les interactions polymère – polymère étant négligées. En revanche, en solution semi – diluée, des enchevêtrements entre polymères deviennent fréquents et les interactions polymère – polymère sont prépondérantes.

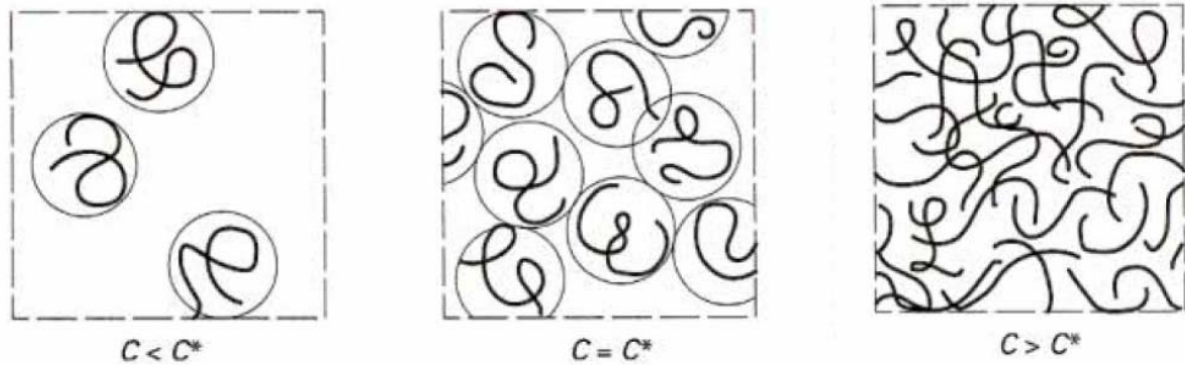


Fig. 2 : Représentation schématique de la concentration de recouvrement critique C^* pour les différents régimes [De Gennes (1979)].

La Fig. 3 montre la valeur de la viscosité spécifique correspondante pour un au polymère. Ceci permet d'estimer la concentration d'enchevêtrement C^* à 2.3 g/L.

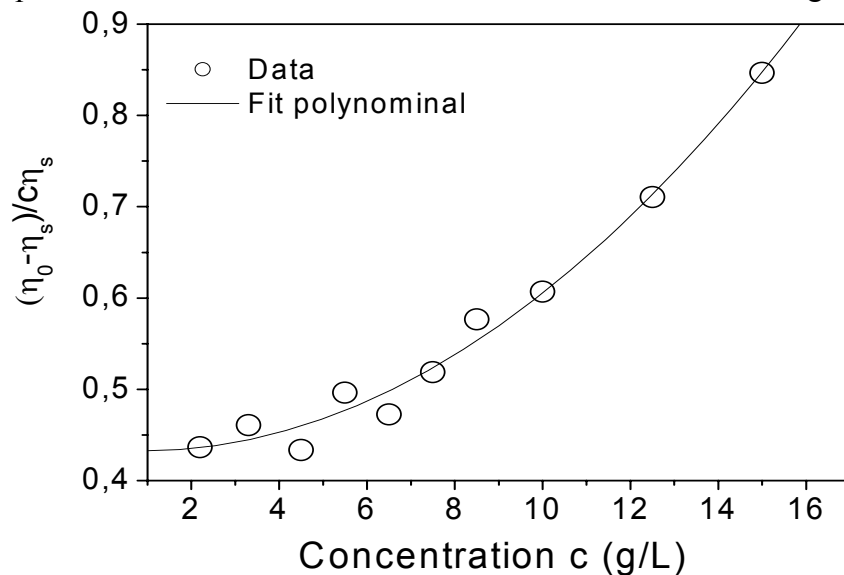


Fig. 2 : Viscosité spécifique en fonction de la concentration

Dans cette étude, les concentrations en polymères utilisées traversent tous les régimes : elles vont du dilué au semi – dilué. Le régime concentré n'est jamais atteint. Dans le régime dilué, les chaînes de polymères, sous forme de pelotes, restent éloignées les unes des autres en absence de cisaillement. Par contre, lorsque la concentration en polymère devient supérieure à C^* , les chaînes de polymères restent enchevêtrées les unes des autres. Cependant, les faibles valeurs de viscosité des solutions (par rapport à celle de l'eau) de concentrations supérieures à C^* nous renseignent sur un niveau d'enchevêtrement très faible des macromolécules.

7.2.3 Les contraintes normales

Pour une solution diluée de polymère et en absence de cisaillement, les chaînes de polymères se trouvent sous forme de pelote sphérique. Lorsque le polymère est soumis à un

cisaillement, la pelote se déforme élastiquement et prend une forme ellipsoïdale dont le grand axe à tendance à tourner vers la direction d'écoulement. L'élasticité du polymère, d'origine essentiellement entropique, à tendance à ramener cet ellipsoïde vers une forme sphérique. La force de rappel est maximale dans la direction de l'écoulement ; elle est responsable de l'apparition d'une compression le long de l'écoulement (Fig. 3). Ceci se traduit par des différences de contraintes normales non nulles. En d'autres termes, l'apparition d'anisotropie des contraintes normales est liée au fait que le cisaillement modifie la microstructure.

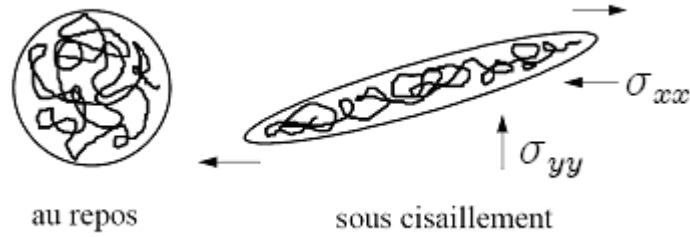


Fig. 3 : Déformation sous cisaillement d'une chaîne de polymère flexible.

Dans le cas le plus général, ce cisaillement induit une première différence de contraintes normales définie par $N_1 = \sigma_{yy} - \sigma_{xx}$. La deuxième différence de contraintes normales N_2 est généralement beaucoup plus faible et est souvent négligée dans le cas des solutions diluées. La Fig. 4a montre l'évolution des contraintes normales (N_1) en fonction du cisaillement de solutions de PEO à différentes concentrations. Nous constatons des contraintes normales négatives pendant tout le cisaillement et pour toutes concentrations étudiées. Cependant, les contraintes normales mesurées doivent être corrigées des effets d'inertie et peut être des effets liés aux écoulements secondaires qui sont généralement observés aux taux de cisaillement très élevés.

Dans une géométrie cône – plan, la première différence des contraintes normales est donnée par la relation : $N_1 = 2F_z / \pi R^2$ où F_z représente la force normale exercée par le fluide sur l'axe du cône et R , le rayon du cône. Aux vitesses de rotation très élevées, les effets inertiels apparaissent et tendent à faire rapprocher le cône du plan contrairement à l'action des contraintes normales. Dans ce cas, la force normale est corrigée par la force d'inertie $(F_z)_{inertie} = -0.075\pi\rho\Omega^2 R$ avec ρ la masse volumique du fluide et Ω la vitesse de rotation du cône. Les effets liés aux écoulements secondaires sont généralement observés dans le cas des larges entrefers. Pour des géométries cône – plan, ces effets apparaissent lorsque l'angle d'ouverture du cône est important. Dans ce cas, la force normale induite par ces écoulements est estimée par $(F_z)_{sec} = 4.10^{-3} Re(F_z)_{inertie}$ où Re le nombre de Reynolds.

Dans nos mesures, des valeurs négatives de la contrainte normale (N_1) sur les solutions de polymères sont observées à des taux de cisaillement supérieurs à 1000 s^{-1} . Ces mêmes observations ont été effectuées avec de l'eau. Ces mêmes observations ont été déjà faites par [Lindner (2000)] pendant ses travaux de thèse. Dans ses mesures, on observe ainsi que les contraintes normales négatives sur l'eau, obtenues avec les mêmes instruments utilisés dans le cadre de notre étude, n'étaient dues que par les effets inertiels ; les effets liés aux écoulements secondaires étant négligeables (Fig. 4b).

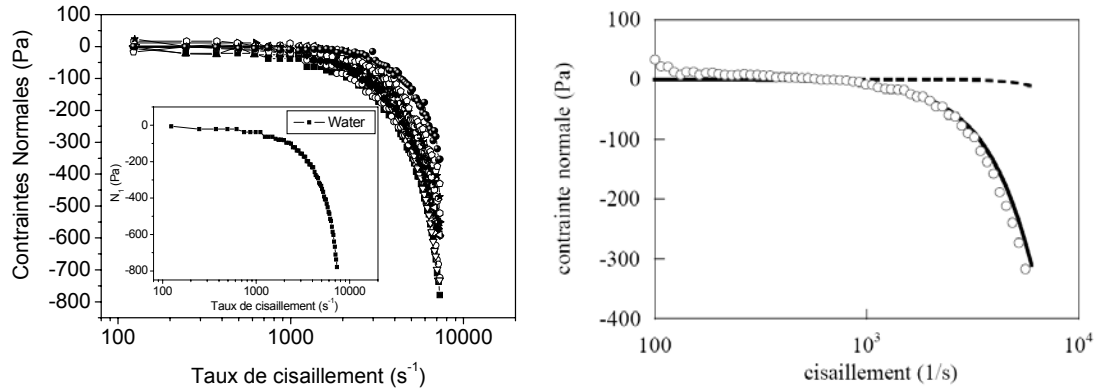


Fig. 4 : (a) N_1 en fonction du taux de cisaillement de solutions de PEO à différentes concentrations. L'insert montre les contraintes normales dans le cas de l'eau pure. (b) N_1 en fonction du cisaillement pour de l'eau pure (°) et les solutions pour la contrainte normale découlant de l'équation des forces d'inertie (-) et des écoulements secondaires (- - -). [Lindner (2000)]

Ainsi, les mesures brutes de contraintes normales (N_1) sur l'eau ont été prises comme mesures de référence. Dans ce cas, afin de corriger les effets inertiels sur les mesures dans le cas des solutions de polymères, la première différence des contraintes normales est donnée par $N_1 = (N_1)_{brute} - (N_1)_{eau}$. La Fig. 5 montre l'évolution des valeurs corrigées des contraintes normales des solutions de polymères à différentes concentrations.

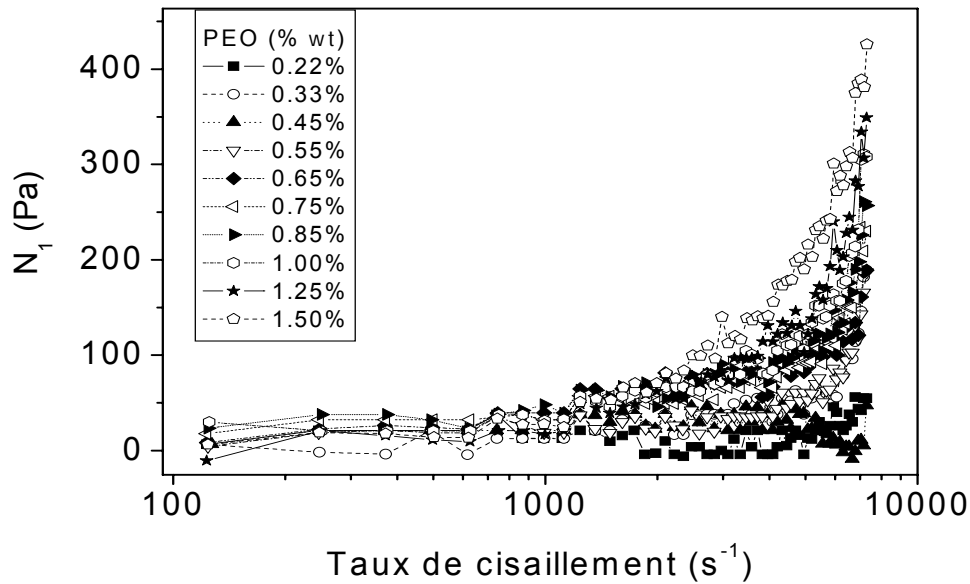


Fig. 5 : Première différence de contraintes normales, après correction, en fonction du taux de cisaillement de solutions de PEO à différentes concentrations.

On remarque que les valeurs de la première différence de contraintes normales sont plus élevées dans les solutions concentrées en PEO que dans les solutions faiblement concentrées. D'ailleurs elles restent très faibles avec le cisaillement jusqu'à des concentrations de 0.45%. Aux bas taux de cisaillement, les contraintes normales sont très faibles et restent proches de zéro et commencent à augmenter autour d'un certain cisaillement critique. Ce cisaillement critique semble être un peu plus bas pour les solutions les moins concentrées que pour les solutions plus concentrées. Les contraintes normales deviennent plus élevées lorsque la concentration augmente. Par ailleurs, l'évolution quadratique des

contraintes normales avec le taux de cisaillement (Fig. 6) permet de déterminer le premier coefficient des contraintes normales Ψ_1 qui reflète le caractère d'anisotropie de la solution de polymère. En effet, l'évolution avec le cisaillement de la première différence des contraintes normales peut être donnée par $N_1 = \Psi_1 \dot{\gamma}^2$. La Fig. 6b montre l'évolution de ce caractère anisotropique de la solution de PEO avec la concentration : on observe une évolution linéaire de Ψ_1 .

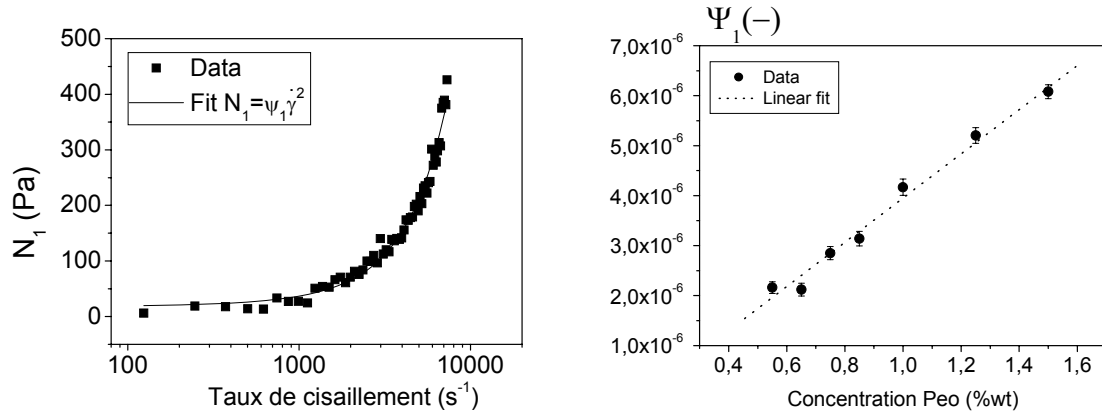


Fig. 6: (a) Evolution quadratique de N_1 en fonction du taux de cisaillement pour une solution de PEO à 1.5%. (b) Evolution du premier coefficient de contraintes normales avec la concentration ; la droite en pointillés est un ajustement linéaire.

Cette anisotropie étant essentiellement fonction de la relaxation des chaînes de polymères, le coefficient Ψ_1 permet ainsi de déterminer le temps de relaxation caractéristique de la solution de polymère. En effet, ce temps de relaxation est donné par $\tau_R = \Psi_1 / \eta$ où η la viscosité. La Fig. 7 montre l'évolution du temps de relaxation avec la concentration en PEO. Dans la pratique, ce temps de relaxation a été calculé à partir de la viscosité à cisaillement nul η_0 ; on obtient ainsi un temps de relaxation de l'ordre de $\tau_R \approx 0.57 \text{ ms}$ qui semble être indépendant de la concentration de polymère. Ceci témoigne une fois de plus du faible niveau d'enchevêtrement des macromolécules pour les concentrations étudiées.

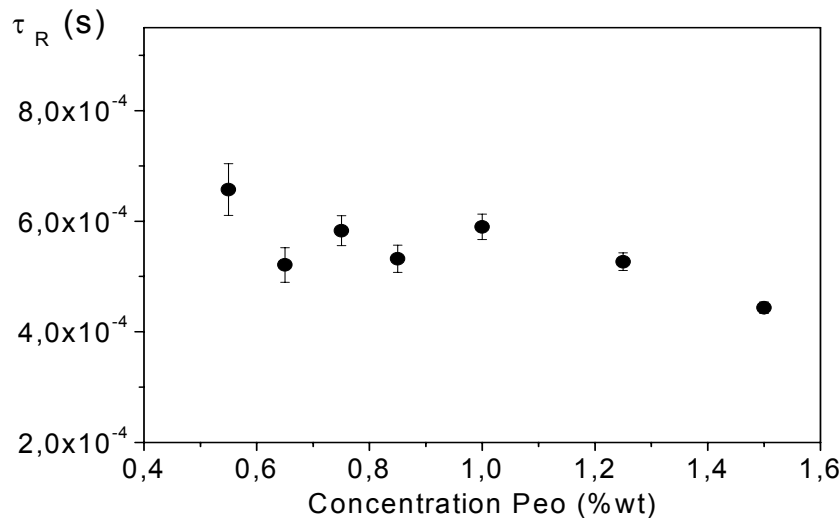


Fig. 7: Temps de relaxation en fonction de la concentration d'une solution de PEO

Ce temps de relaxation permet ainsi de définir un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_{cp} = 1/\tau_R$ caractéristique de deux régimes d'écoulement. En effet, pour des cisaillements inférieurs, les effets visqueux se développent et l'écoulement se fait sans contraintes normales. En revanche, l'application de cisaillements supérieurs, favorise l'apparition des effets élastiques et des contraintes normales importantes se développent. Ce cisaillement critique reste de l'ordre de 1750 s^{-1} , il est du même ordre de grandeur que les taux de cisaillement d'apparition des contraintes normales (Fig. 5).

7.3 Etude rhéologique d'une dispersion de Laponite

Le comportement rhéologique d'une dispersion de Laponite est largement exploité dans l'industrie: les particules de Laponite sont souvent utilisées comme additif pour modifier le comportement rhéologique de nombreux produits tels que les revêtements de surface, les nettoyants ménagers et les produits de soins du corps (déodorants, lotions pour visage, vernis à ongles à base d'eau...). En effet, étant un produit incolore, la Laponite améliore l'efficacité et l'apparence optique de beaucoup de formulations grâce à sa rhéologie particulière. En plus de ses diverses applications industrielles, les suspensions de Laponite représentent un système colloïdal très intéressant pour la Communauté des physiciens. En effet, ces suspensions affichent un comportement dynamique typique des systèmes vitreux, ce qui fait d'eux un modèle idéal des matériaux mous (Soft Glassy Materials). Les échantillons de Laponite ont aussi l'avantage d'être très simples de préparation et donc leur comportement dynamique et rhéologique ont été expérimentalement largement étudiés [Bonn et Tanaka (1999), Abou et al. (1999), Mongondry et al (2004)]. Dans la plupart des études, c'est son comportement vitreux qui a été surtout décrit. Par exemple, [Kroon et al (1998)] ont montré par des mesures de diffusion dynamique de la lumière que la Laponite continuait à évoluer plusieurs centaines d'heures après sa préparation, tout comme un verre classique vieillit après sa transition vitreuse. Ces auteurs ont également mis en évidence un comportement de la fonction d'auto – corrélation d'intensité avec deux temps caractéristiques séparés par un plateau de l'âge du système, d'aspect très semblable aux fonctions d'auto – corrélation des verres de spin. Récemment [Bonn et al. (2007)] ont montré que la fonction de structure d'une solution faiblement concentrée était en réalité caractéristique d'un verre et non d'un gel.

Dans ce paragraphe, nous présentons une étude rhéologique caractérisant les dispersions de Laponite. Cette étude nous permettra ainsi de décrire les changements de comportement observés sur une dispersion de Laponite en présence d'un polymère flexible : le PEO. Ainsi, les mesures rhéologiques sont réalisées à l'issue de la préparation des échantillons de Laponite. Pour une concentration donnée, le même protocole expérimental que sur les solutions de polymère a été appliqué. En effet, une montée logarithmique de 120 à 7300 s^{-1} du taux de cisaillement est imposée pendant une durée de 300 secondes. La même géométrie cône – plan est aussi utilisée.

7.3.1 Comportement Newtonien

La Fig. 8 montre l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement d'une dispersion de Laponite à différentes concentrations. Comme dans le cas des solutions de polymère étudiées, les dispersions de Laponite présentent une viscosité qui n'évolue que très faiblement avec le cisaillement. Ce comportement indépendant du temps (temps de mesure) et surtout sans développement de contraintes normales est typique des « fluides newtoniens généralisés ». Un caractère légèrement rhéofluidifiant est cependant observé pour les dispersions de concentration supérieure à 1.75%. Ce caractère rhéofluidifiant est souvent

caractérisé par une loi de puissance ou modèle de d'Ostwald où la viscosité est donnée par $\eta(\dot{\gamma}) = m\dot{\gamma}^{n-1}$. Dans ce modèle, n caractérise la rhéofluidification.

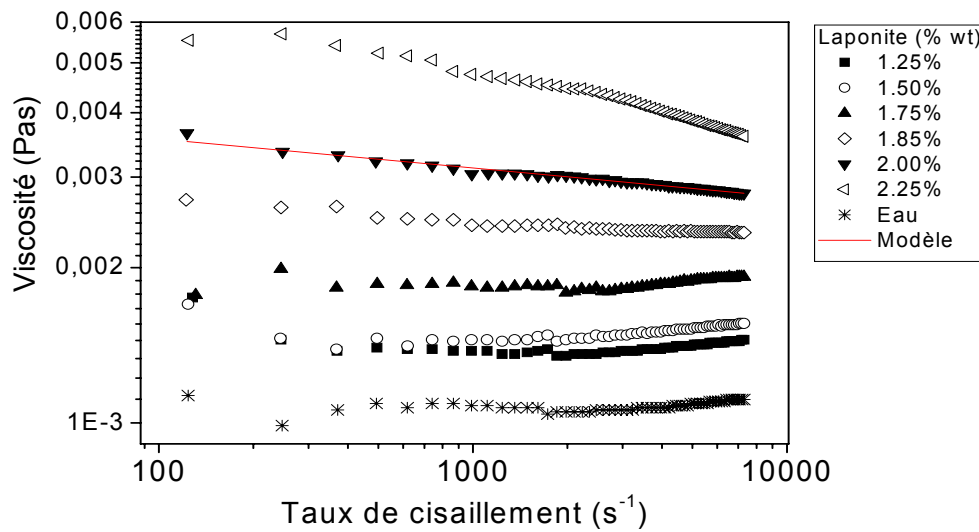


Fig. 8 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement d'une dispersion de Laponite à différentes concentrations. L'ajustement avec le modèle d'Ostwald donne une indice de rhéofluidification de $n = 0.943$ indiquant un caractère rhéofluidifiant très peu prononcé pour la dispersion à 2.00%.

7.3.2 Comportement non linéaire : le vieillissement

La Fig. 9 montre l'évolution de la viscosité en fonction du temps d'une dispersion de 2.25% *wt* lors d'un cisaillement de 0.05 s^{-1} pendant 3600 secondes. Nous observons ainsi, une viscosité qui reste constante pendant un temps relativement long (15 minutes environ) avant d'augmenter considérablement. La viscosité n'atteint pas un plateau sur l'échelle expérimental et le « gel » continue toujours à évoluer au cours du temps. Cette augmentation temporelle de la viscosité met en évidence le vieillissement qui résulte de réarrangements des agrégats qui constituent l'échantillon « vieilli ». Dans le cas d'une suspension de particules monodisperses, des cristaux colloïdaux peuvent être observés à très forte fraction volumique [Habdas et Weeks (2002)]. Pour des particules anisotropes telles que la Laponite, un verre colloïdal ou un état vitreux peut se former à des concentrations très faibles (1%) en raison de l'anisotropie des plaquettes [Bonn et al. (1998), (1999), (2002)]. Le temps caractéristique de réarrangement des agrégats ou de restructuration de la Laponite est souvent appelé temps de vieillissement t_w . La connaissance de ce paramètre reste importante dans la caractérisation rhéologique d'une dispersion de Laponite dans une solution de polymère. Cependant, dans cette étude, ce phénomène de vieillissement n'est pas pris en considération et nous avons cherché à tout prix de l'éviter. Ainsi, dans la suite, toutes les dispersions de Laponite étudiées dans le cadre de cette thèse ne seront utilisées pas de plus d'une quinzaine de minutes.

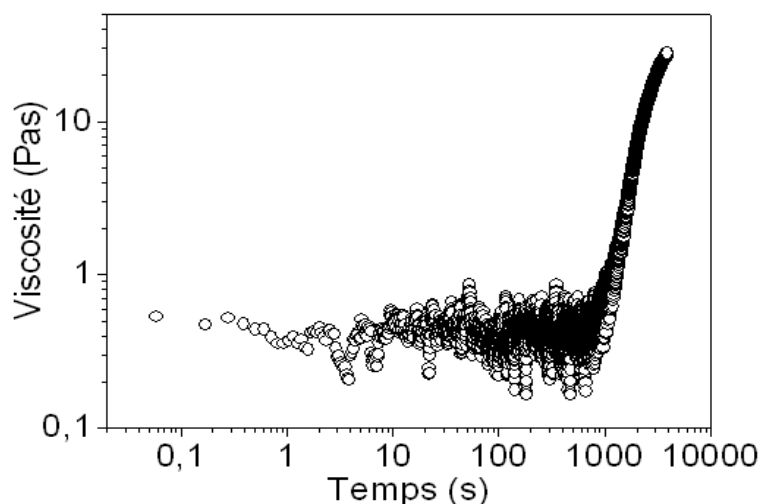


Fig. 9 : Evolution temporelle de la viscosité d'une dispersion de Laponite (2.25%) : Mise en évidence du vieillissement.

7.4 Dispersion de Laponite dans une solution de PEO

Les suspensions colloïdales et les polymères sont largement rencontrés dans de nombreuses applications telles que dans les liquides biologiques, les boues de forage, les produits cosmétiques, des aliments et des produits pharmaceutiques. En outre, de nombreux procédés de fabrication utilisent les suspensions colloïdales.

La stabilité de la suspension colloïdale est fortement influencée par l'ajout de polymères qui modifient les interactions entre les particules colloïdales en solution, et peut donc être utilisé pour affiner la rhéologie. Plusieurs études sur la stabilité des suspensions colloïdales par [De Gennes (1987)].

L'objectif de l'ajout de polymères à des suspensions colloïdales est de modifier les propriétés rhéologiques. Généralement, les polymères sont utilisés pour contrôler la viscosité afin d'induire des comportements non Newtoniens comme par exemple un comportement de rhéoépaississement. Parfois l'ajout de polymères peut même conduire à une gélification induite par le cisaillement. Les exemples les plus spectaculaires sont les solutions contenant de longues chaînes de polymères, tels que les ionomères, les polymères associatifs [Tam et al (1998)] et les mélanges de polymères et de colloïdes [Cabanne et al (1997), Zebrowski et al (2003)]. Dans le cas d'un mélange de polymères et de colloïdes, une situation intéressante se pose lorsque la quantité de polymère se trouve en excès par rapport à la capacité d'adsorption des particules. En effet, les polymères peuvent s'adsorber sur les particules lors de l'ajout de ces polymères à une dispersion colloïdale. Dans le cas où de longues chaînes de polymère sont utilisées, chaque macromolécule s'adsorbe sur de nombreuses particules et des flocculats macroscopiques se forment [Cabane et al. (1997)]. Les propriétés statiques de ces dispersions sont déterminées par les interactions entre les agrégats: si ces derniers se repoussent les uns des autres la dispersion est stable. En revanche, s'ils se lient les uns aux autres, les flocculats macroscopiques se séparent de l'excès d'eau. Les propriétés d'écoulement de la dispersion sont aussi considérablement modifiées: en fonction de la concentration de particules et de polymères, les dispersions peuvent présenter des comportements de rhéoépaississement ou de

rhéofluidification; à des concentrations élevées, l'application d'un cisaillement peut causer des transitions liquide – solide ou solide – liquide [Liu et al. (1994)].

7.4.1 Description qualitative

Ici, pour éviter tout problème lié au vieillissement des suspensions de Laponite, nous reprenons le même protocole expérimental utilisé par [Zebrowski et al (2003)]. L'eau utilisée pour préparer tous les échantillons est une eau déionisée. Ainsi, les suspensions sont préparées en ajoutant doucement la poudre de Laponite dans l'eau. La solution est agitée pendant la dispersion ; puis pendant au moins une vingtaine de minutes à l'aide d'un agitateur magnétique afin d'avoir une bonne dispersion des particules. Une bonne dispersion de la Laponite peut être jugée atteinte lorsque la solution, initialement turbide, devient claire. Des suspensions de concentrations typiques de 1 à 2.25% en masse sont préparées. Ainsi, à ces concentrations, aucun phénomène de vieillissement n'est observé pendant la durée des expériences réalisées (5 minutes).

Les solutions de PEO sont, quant à elles, préparées en ajoutant de la poudre de PEO dans de l'eau déionisée. La solution est agitée pendant la dispersion puis pendant quelques jours à l'aide d'un agitateur. Des concentrations typiques de 0.22 à 1.5% en masse sont préparées.

Alors, les solutions de Laponite et de polymère sont mélangées ensemble en ajoutant la solution de polymère à celle de la Laponite avec une seringue et en inclinant alors doucement le mélange dans les deux sens pour assurer le mélange complet. Toutes les mesures sont effectuées à température ambiante. Plusieurs concentrations de PEO et de Laponite dans le mélange final ont été étudiées ; dans ce chapitre, nous ne parlerons que des concentrations dans le mélange final pour la Laponite et pour le PEO. Il faut enfin noter le fait que pour chaque concentration étudiée, le temps de mélange ainsi que celui qui s'est écoulé avant les mesures et depuis la dispersion de la Laponite dans l'eau sont fixés afin de limiter l'effet de la vitesse d'adsorption et éventuellement du vieillissement sur la dynamique de la suspension avant tout cisaillement.

Au repos, toutes les suspensions restent claires avec cependant une certaine turbidité (Fig. 10) et présentent un comportement identique à celui de l'eau. Toutefois, en fonction des concentrations respectives de Laponite et de polymère, certains de ces échantillons peuvent présenter un comportement non Newtonien très étrange lorsqu'ils sont secoués vigoureusement à la main : la viscosité augmente brusquement et un produit très épais se forme. La nature de ce produit peut être discutée en fonction des concentrations de Laponite et de polymère. En effet, nous distinguons visuellement trois types de matériaux après une forte agitation de ce mélange Laponite – PEO :

- Le produit formé est un gel. Dans ce cas, il est caractérisé par une opacité très importante due à l'emprisonnement des bulles d'air issues de l'agitation. Il présente en plus une turbidité très importante nettement plus visible que celle du mélange non agité. Ce produit est fortement hétérogène avec des grumeaux qui donnent l'aspect de la gélatine refroidie utilisée en pâtisserie. De plus, il se distingue comme un fluide à seuil même après l'agitation : il ne coule pas sous l'action de son propre poids. Nous n'avons pas regardé la relaxation de ce produit mais selon [Zebrowski et al (2003)], il présente des temps de relaxation de plusieurs jours. Ce produit sera noté dans la suite par « rhéo-gel ».
- Le produit formé est un matériau rhéopaisissant. Dans ce cas, une forte augmentation de la viscosité est observée pendant toute la durée de l'agitation. Cependant,

aucune élasticité n'est remarquée durant l'agitation ; un écoulement étant toujours observé contrairement au « rhéo-gel » qui, une fois formé, s'arrêtait complètement de couler. Au repos, le produit formé redevient systématiquement liquide avec une viscosité du même ordre de grandeur que celle du mélange non agité. La turbidité de cette phase est identique de celle du mélange au repos (avant et après agitation)

- Le produit formé est un liquide. En effet, quelque soit l'agitation, aucune augmentation de la viscosité n'est observée sur le mélange Laponite – PEO : la viscosité reste identique à celle du mélange au repos. Cette phase est cependant caractérisée par la présence d'une mousse à la surface de l'échantillon.

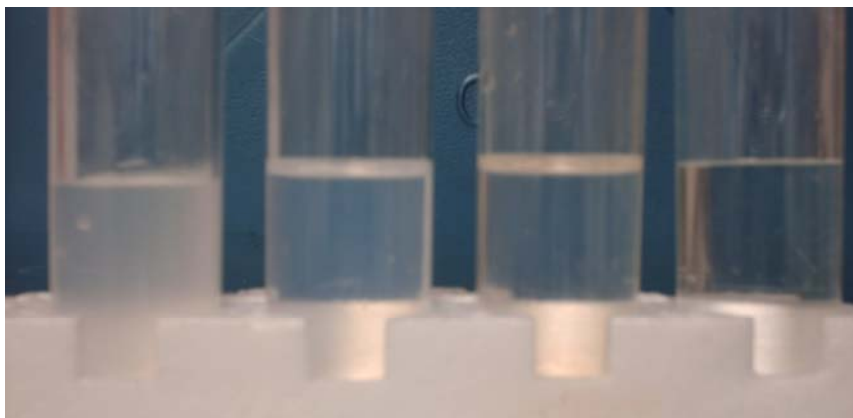


Fig. 10 : Mise en évidence de la turbidité du mélange Laponite – PEO. On distingue ainsi, de droite à gauche : l'eau, une dispersion de Laponite, un mélange Laponite – PEO non agité et en fin le mélange après une forte agitation

La Fig. 11 reprend les données expérimentales de [Zebrowski et al (2003)] qui représentent un diagramme de phase résumant la nature du produit formé après une forte agitation. Ce diagramme a été réalisé par une simple analyse visuelle des mélanges Laponite – PEO. Les trois phases bien distinctes sont ainsi représentées : le « rhéo-gel », la phase liquide et la phase rhéoépaississante.

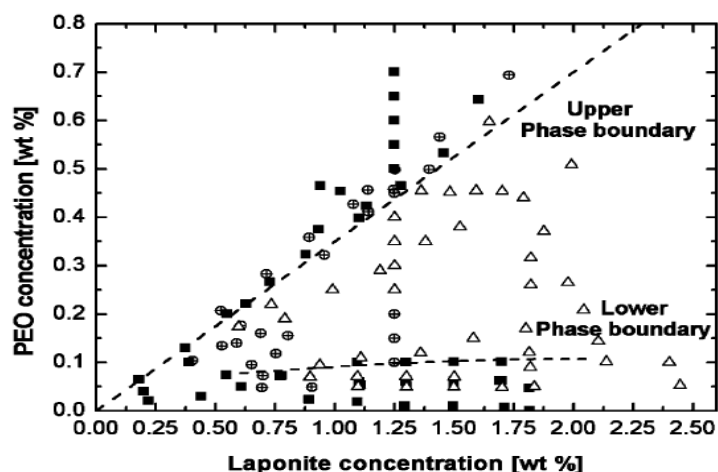


Fig. 11 : Diagramme de phase du mélange Laponite – PEO sous forte agitation. Les triangles ouverts représentent le mélange lorsqu'un « rhéo-gel » s'est formé ; les cercles représentent le mélange dans le cas du rhéoépaississement et les carrés représentent le mélange dans le cas où ce dernier reste liquide quelque soit l'agitation [Zebrowski et al (2003)]

Pour les faibles concentrations de polymère, la phase « rhéo-gel » n'est pas observée quelque soit la concentration de Laponite. Par ailleurs, pour une concentration de Laponite fixée, le « rhéo-gel » se forme que dans une certaine gamme de concentration de PEO ; cette gamme augmente d'ailleurs lorsque la concentration de Laponite augmente. Au-delà d'une certaine concentration de polymère, un « rhéo – gel » ne se forme plus et dans ces cas, soit le mélange reste liquide quelque soit l'agitation ; soit il s'épaissit pendant l'agitation mais redevient liquide automatiquement dès que l'agitation est arrêtée.

7.4.2 Etude rhéologique de la transition

Une dispersion de Laponite en milieu aqueux présente un vieillissement assez important (paragraphe 7.2.2). Cependant les dispersions de Laponite étudiées ne montrent de vieillissement notable qu'au bout d'une quinzaine de minutes. Afin d'écarter un éventuel effet du vieillissement sur la formation des trois phases décrites par le diagramme de phase (Fig. 11), nous avons étudié ce phénomène (vieillissement) sur des mélanges Laponite – PEO. Le même protocole expérimental que celui de la Fig. 9 est utilisé. Un taux de cisaillement constant de 0.05 s^{-1} est appliqué pendant 3600 secondes sur une dispersion de Laponite à 2.25% wt en présence d'une solution de PEO à 0.15% wt.

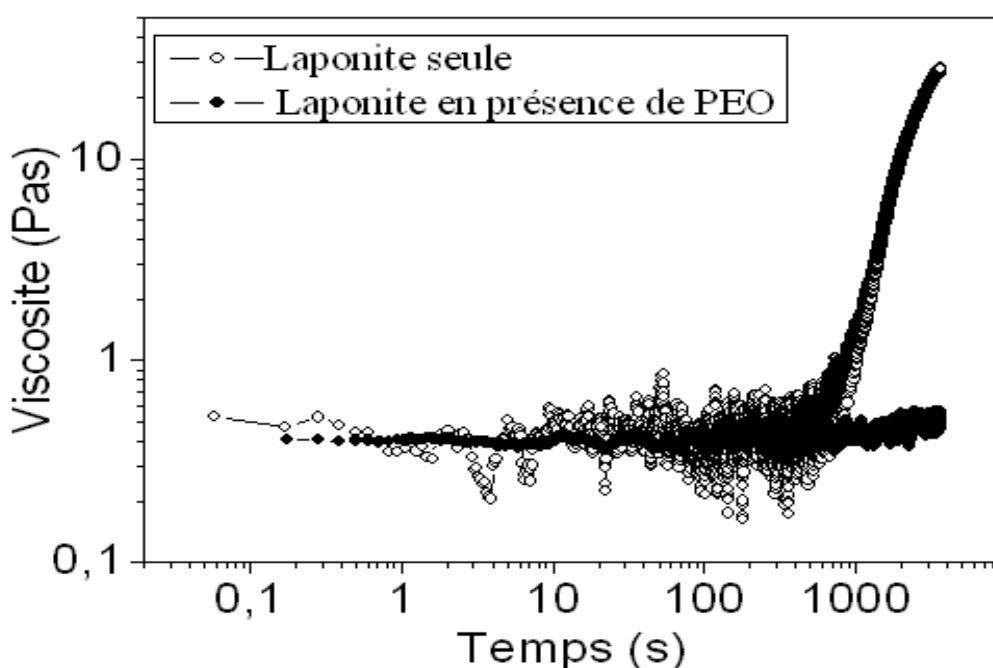


Fig. 12 : Mise en évidence du vieillissement : la présence du PEO inhibe l'agrégation des particules de Laponite.

La Fig. 12 montre l'évolution temporelle de la viscosité lors d'un cisaillement constant d'une dispersion de Laponite avec et sans polymère. Ainsi, la dispersion sans polymère présente un vieillissement qui apparaît au bout d'une quinzaine de minutes. L'origine de ce phénomène est bien décrite dans la littérature comme une conséquence de l'agrégation des particules de Laponite les unes aux autres par une connexion d'agrégats microniques possédant une certaine dimension fractale qui dépend de la fraction volumique des particules présentes dans le milieu dispersé [Bonn et al (1998), Jebbari-Farouji et al (2004), Pignon et al (1996)]. Des études réalisées sur les propriétés diélectriques de dispersions de Laponite

montrent une conductivité importante de la suspension vieillie. Ces auteurs expliquent cette conductivité par la migration des ions dans un réseau tridimensionnel résultant de l'agrégation bord – face entre particules. Cette structure a d'ailleurs été observée par simulations numériques sur des particules de mêmes propriétés géométriques que la Laponite [Dijkstra et al (1995)]

La présence de polymère modifie considérablement la donne. Le mélange Laponite – PEO ne présente aucun phénomène de vieillissement : la viscosité reste constante pendant toute la durée du cisaillement. La dispersion de Laponite devient alors stable. En effet, l'agrégation des particules de Laponite responsable du vieillissement peut être empêchée par une stabilisation stérique avec l'ajout de polymères [Mongondry et al (2003)]. Dans ce cas, les chaînes de polymères, par un mécanisme d'adsorption, se fixent sur les particules. Ainsi, ces auteurs montrent à partir de mesures de chromatographie que le PEO ralentit la cinétique d'agrégation quel que soit le poids moléculaire des chaînes de polymères. Cependant, lorsque le poids moléculaire devient important, une chaîne polymérique peut s'adsorber sur plusieurs particules en même temps. Ainsi, la présence de PEO contribue d'une part à retarder l'agrégation entre particules de Laponite mais aussi, elle participe à la formation d'agrégats formés de particules de Laponite et de polymère. L'absence de vieillissement sur le mélange Laponite – PEO révèle ainsi que la taille de ces agrégats reste faible par comparaison à la taille des agrégats formés uniquement entre particules de Laponite.

Après cette caractérisation qualitative du comportement sous écoulement des mélanges Laponite – PEO par simple description visuelle, une étude plus quantitative devient nécessaire. L'agitation manuelle étant très peu contrôlée, un rhéomètre de laboratoire est utilisé afin de générer un écoulement dans ces mélanges. L'étude rhéologique de ce mélange de Laponite – PEO est réalisée avec le même rhéomètre et la même géométrie décrits dans le premier paragraphe. Le même protocole expérimental est aussi utilisé : une lente montée logarithmique de 120 à 7300 s^{-1} du taux de cisaillement est appliquée pendant une durée de 300 secondes. La viscosité ainsi que les contraintes normales sont mesurées en fonction du cisaillement appliqué. Des dispersions de différentes concentrations en Laponite dans différentes solutions de PEO sont ainsi étudiées.

7.4.2.1 Influence de la concentration de PEO

Dans cette étude, les mélanges Laponite – PEO qui, sous agitation, forment le « rhéo – gel » ne sont pas considérés ; seule la formation de la phase liquide et de la phase de rhéoépaississement sont réellement étudiées.

La Fig. 13(a) montre ainsi l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement d'un mélange de Laponite (1.50 % *wt*) et d'une solution de PEO à différentes concentrations. Les concentrations de Laponite et de Polymère considérées dans la suite seront celles présentes dans le mélange final. Ainsi, pour une concentration de PEO très faible (0.07%) le mélange reste liquide quel que soit le cisaillement. En revanche, lorsque la concentration en polymère augmente, la viscosité augmente d'une part avec la concentration en PEO mais d'autre part, elle évolue avec le taux de cisaillement. Pour les faibles taux de cisaillement, un écoulement quasi Newtonien est observé avec une viscosité constante. Par contre, à partir d'un certain taux de cisaillement critique, une augmentation très nette de la viscosité est observée : c'est le régime rhéoépaississant. La viscosité atteint par la suite un plateau pour les hauts taux de cisaillement. Le glissement à la paroi de géométrie est probablement à l'origine de cette observation : l'interface de la géométrie de mesure étant

lisse. Par ailleurs, le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement diminue avec la concentration de PEO. Cependant, cette diminution du taux de cisaillement critique de rhéoépaississement n'est observée que dans une gamme restreinte de la concentration de polymère. En effet, lorsque celle-ci est augmentée, le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement devient plus important jusqu'à ce qu'un liquide se forme à nouveau quelque soit le cisaillement ; dans ce cas, la viscosité reste constante avec le cisaillement (Fig. 13b).

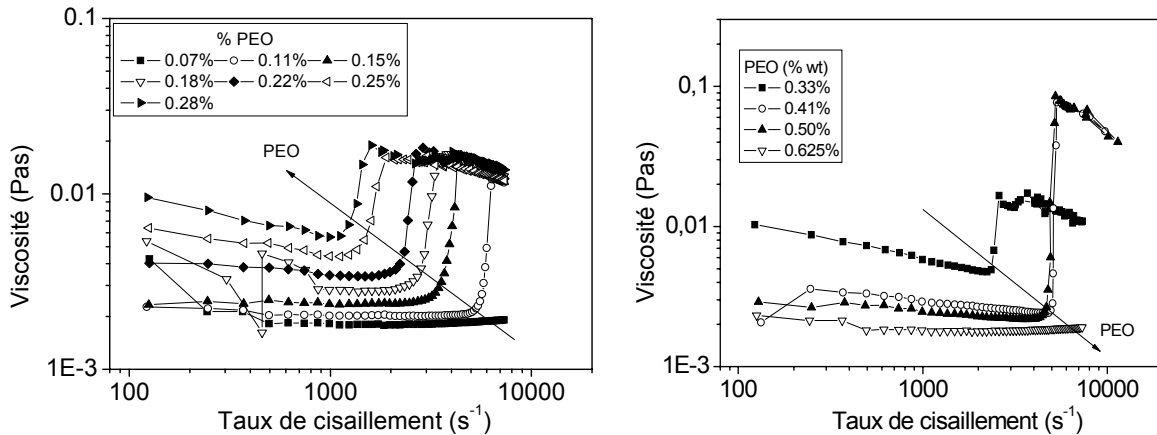


Fig. 13 : Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement d'un mélange de Laponite – PEO pour différentes concentrations de polymère. Les concentrations considérées sont celles présentes en solution c'est-à-dire dans le mélange final.

La Fig. 14 illustre l'évolution du taux de cisaillement critique de rhéoépaississement en fonction de la concentration de PEO. Elle présente un minimum pour une concentration critique de polymère.

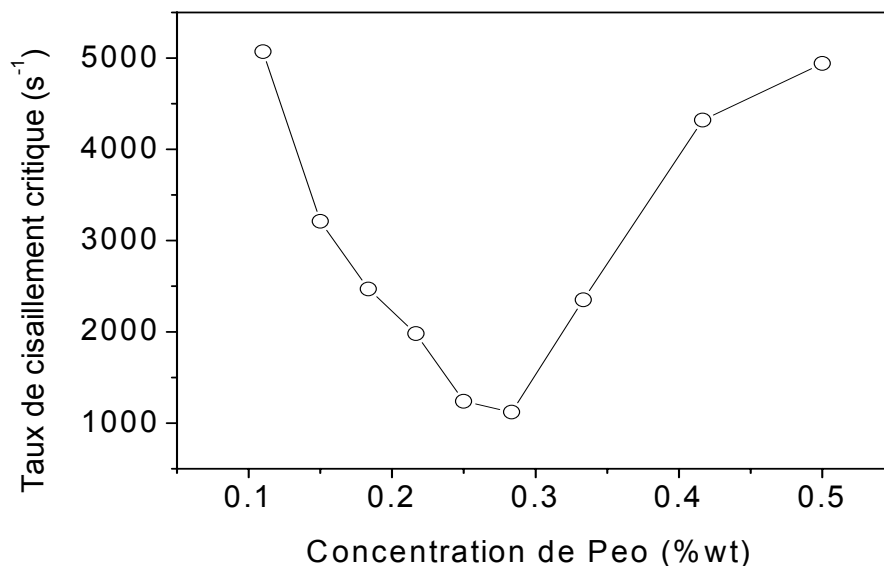


Fig. 14 : Evolution du taux de cisaillement critique de rhéoépaississement en fonction de la concentration de PEO.

Ce résultat, illustré sur le Fig. 14, reste en accord avec les observations précédentes représentées sur le diagramme de phase de la Fig. 11. En effet, lorsque les particules de Laponite sont en excès, elles deviennent indépendantes et sont stabilisées par leurs

interactions répulsives de types électrostatiques. Les chaînes de polymères se connectent par adsorption aux particules de Laponite mais comme les segments de polymères se repoussent par l'effet de la pression osmotique, le polymère choisit préférentiellement une particule libre pour s'adsorber. Et malgré le cisaillement, aucune floculation ne se crée et le mélange reste toujours en phase liquide. En revanche, lorsque le polymère se trouve en excès par rapport aux particules de Laponite, ces dernières sont saturées par le polymère dont les segments se repoussent et stabilisent stériquement le mélange. Dans ce cas, une phase liquide est toujours observée quelque soit le cisaillement. Cependant, cette phase liquide se distingue par une présence de mousse par rapport à la phase liquide observée lorsque les particules de Laponite sont en excès. En effet, la présence de cette mousse suggère un excès de polymère dans le mélange.

Lorsque les particules de Laponite ne sont pas saturées en polymères et les polymères en particules, une chaîne de polymère peut se retrouver partagée par plusieurs particules. Par conséquent, les chaînes de polymère s'adsorbent et partagent les surfaces libres de Laponite et une floculation de la dispersion se crée. La formation de ces agrégats ne se fait cependant que sous cisaillement élevé. En effet, nous avons déjà vu sur la Fig. 12, qu'en absence de cisaillement (cisaillement très faible), le mélange Laponite – PEO ne présente aucun signe de vieillissement. Ce comportement non vieillissant suggère une protection stérique de la dispersion de Laponite par l'adsorption des chaînes de PEO. Ainsi, le cisaillement favorise le pontage entre plaquettes de Laponite et les chaînes de polymère et entraîne la formation d'entités particulières de plus en plus importantes en taille.

Jusqu'à 0.28% de PEO dans le mélange, une chaîne de polymère forme sous cisaillement des agrégats entre plusieurs particules mais un certain nombre de particules de Laponite restent encore libres. Lorsque la concentration en PEO augmente, le nombre de particules de Laponite libres diminue et des agrégats macroscopiques de plus en plus gros se forment. Ces agrégats contiennent ainsi de plus en plus de particules. A concentration supérieure, les particules se retrouvent complètement recouvertes de polymère : c'est la saturation. Dans ce cas, le pontage diminue et le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement augmente jusqu'à ce que le mélange Laponite – PEO reste liquide quelque soit le cisaillement. Dans ce cas, l'énergie nécessaire à la formation d'agrégats macroscopiques devient plus importante.

7.4.2.2 Les contraintes normales

Comme la viscosité, les contraintes normales et plus particulièrement la première différence des contraintes normales N_1 ont été mesurées en fonction du cisaillement appliqué. La Fig. 15 montre l'évolution de N_1 en fonction du taux de cisaillement pour une dispersion de 1.50% de Laponite en présence de différentes concentrations de PEO. Nous distinguons ainsi deux régions ou même deux types de comportement différents. Ces deux régions sont limitées, comme dans le cas de l'évolution de la viscosité avec le taux de cisaillement, par la concentration critique de polymère de 0.28%. En effet, lorsque les chaînes de polymère se trouvent minoritaires dans le mélange Laponite – PEO, cette dernière présente des contraintes normales relativement faibles qui restent du même ordre de grandeur que celles développées par les solutions de PEO seules (Fig. 5). En plus, dans cette phase, contrairement à la viscosité, le taux de cisaillement critique pour lequel les contraintes normales se développent semble être indépendant de la concentration en polymère. L'étirement des chaînes de polymères sous cisaillement comme le montre la Fig. 3 semble être la cause du développement des contraintes normales qui accompagnent le rhéoépaississement observé

dans ce cas. En plus, cette concentration critique de 0.28% en polymère reste très proche de la concentration critique d'enchevêtrement C^* qui représente la concentration pour laquelle les chaînes de polymère se recouvrent.

En revanche, dans le régime où la concentration en polymère devient supérieure à 0.28%, des contraintes normales très importantes sont observées : dans ce cas, N_1 se développe brutalement. En plus, on remarque que ces contraintes normales accompagnent l'augmentation brutale de la viscosité comme nous l'avons déjà observé dans le cas d'une suspension concentrée de fécule de maïs et elles sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec les suspensions concentrées de fécule de maïs [Fall et al (2008)]. Dans ce cas, nous pouvons conclure que l'étirement des chaînes de polymère n'est pas à l'origine du développement important de ces contraintes normales.

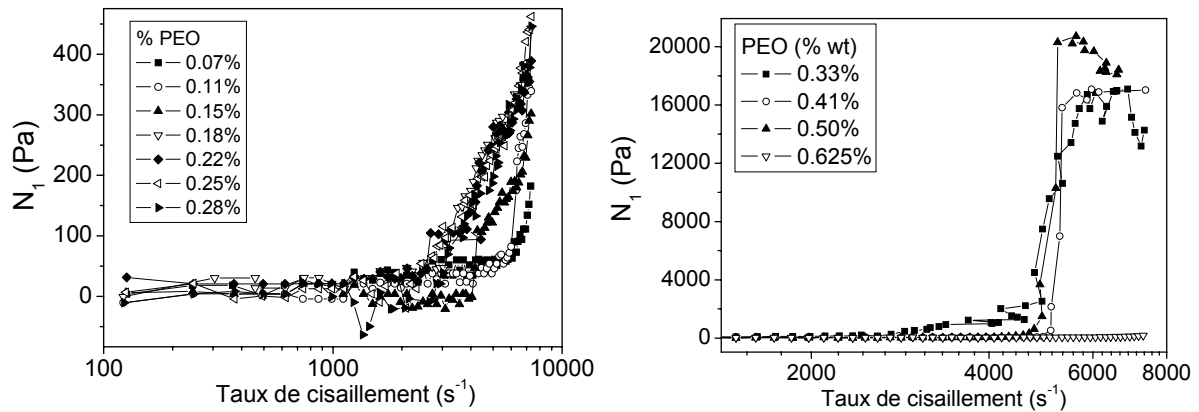


Fig. 15 : Evolution des contraintes normales en fonction du taux de cisaillement d'une dispersion de Laponite à 1.85% en présence d'une solution de PEO à différentes concentrations.

La Fig. 16 illustre cette différence de comportement en montrant l'évolution des valeurs maximales de la première différence de contraintes normales mesurées en fonction de la concentration en polymère. Lorsque la concentration en polymère présente dans le mélange devient du même ordre de grandeur que la concentration d'enchevêtrement C^* , les contraintes normales deviennent très importantes devant celles mesurées en absences de particules de Laponite en solution.

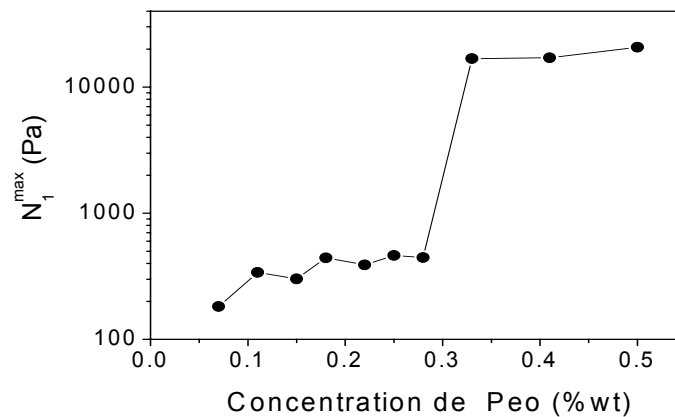


Fig. 16 : Evolution de la contrainte normale maximale mesurée en fonction de la concentration de polymère présente dans la dispersion de Laponite à 1.85%

7.4.2.3 Influence de la concentration de Laponite

Dans ce paragraphe, l'influence de la concentration de Laponite est testée. L'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement est étudiée pour différentes concentrations de Laponite en présence de plusieurs concentrations de PEO. Le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement est déterminé en fonction de la concentration en polymère pour chaque concentration de Laponite.

Les mêmes évolutions illustrées sur la Fig. 14 sont obtenues pour des concentrations différentes en Laponite. En effet, un minimum du taux de cisaillement critique de rhéoépaississement est atteint pour une concentration critique de PEO. En plus, on peut remarquer une diminution de ce taux de cisaillement pour une augmentation de la concentration en Laponite. En effet, pour une concentration en PEO donnée, le cisaillement favorise le pontage des macromolécules sur les plaquettes de Laponite et des agrégats de la taille de l'échantillon se forment. Ainsi, une augmentation du nombre de plaquettes favorise le pontage et entraîne une augmentation de la taille des agrégats et diminue le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement.

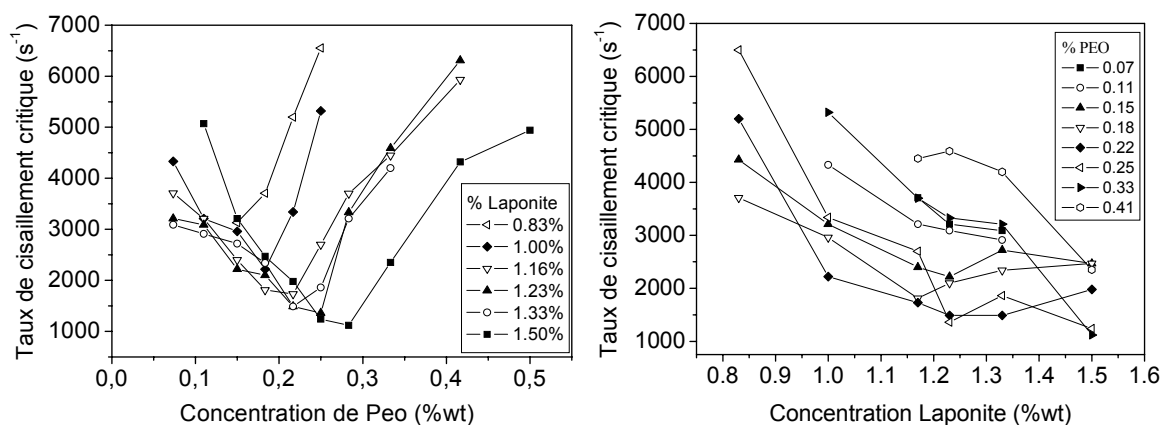


Fig. 17: Taux de cisaillement critique de rhéoépaississement (a) en fonction de la concentration de PEO présente dans des dispersions de Laponite à différentes concentrations (b) en fonction de la concentration en Laponite pour différentes concentrations en polymère.

Par ailleurs, la concentration critique de PEO pour laquelle le minimum du taux de cisaillement critique de rhéoépaississement est obtenu augmente linéairement avec la concentration en Laponite (Fig. 18).

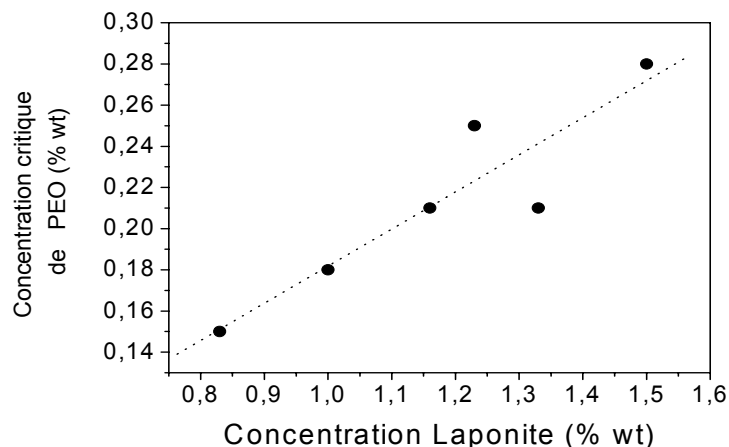


Fig. 18: Evolution linéaire de la concentration critique de PEO en fonction de la concentration en Laponite. La ligne en pointillés est un ajustement linéaire

7.4.2.4 Paramètre pertinent

Au-delà d'une concentration critique de PEO, nous avons remarqué que le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement des mélanges Laponite – PEO augmente quel que soit le nombre de plaquettes de Laponite présentes dans la solution : cette concentration critique augmente avec la concentration en Laponite (Fig. 18). A cette concentration, le pontage se fait entre une macromolécule et plusieurs plaquettes de Laponite. L'augmentation de la concentration en Laponite favorise l'augmentation constatée de cette concentration critique en PEO (Fig. 18).

De plus, l'évolution du taux de cisaillement critique de rhéoépaississement en fonction du rapport des concentrations de Laponite et de PEO montre que le minimum observé sur le Fig. 14 reste indépendant de ce rapport. Ce paramètre peut être interprété comme la fraction volumique solide Φ_{LP} occupée par les agrégats Laponite – PEO. Elle est indépendante de la concentration en Laponite : elle est de l'ordre de 0.18 (Fig. 20)

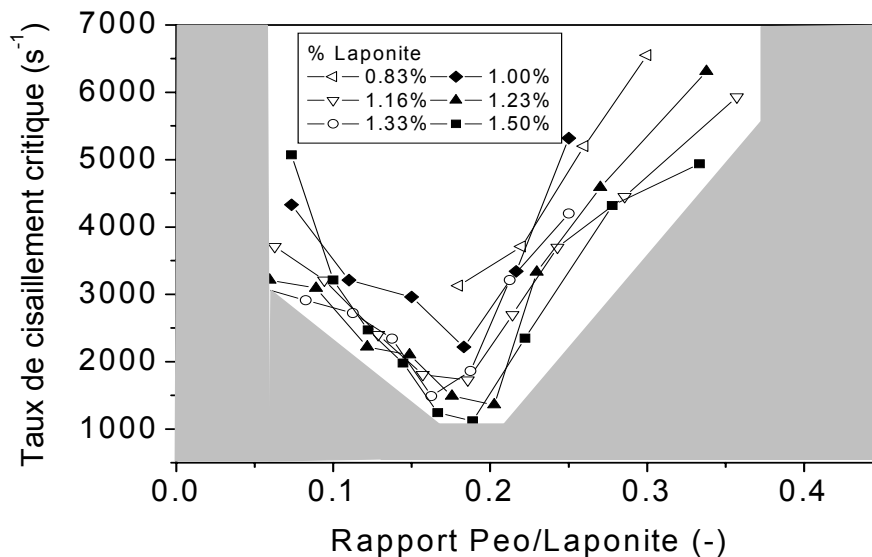


Fig. 19 : Diagramme de phase du comportement sous écoulement des mélanges Laponite – PEO : Mise en évidence de la fraction volumique occupée par les agrégats Laponite – PEO. Dans la zone grisée, le mélange reste liquide sous cisaillement ; ailleurs, il se solidifie sous cisaillement mais se liquéfie de nouveau au repos

Lorsque $\Phi_{LP} \ll 0.18$, les macromolécules sont en excès par rapport aux plaquettes de Laponite. Dans ce cas, le mélange reste liquide quel que soit le cisaillement : aucune augmentation de viscosité n'est observée et cette phase liquide est caractérisée par une mousse. Pour des fractions volumiques plus importantes c'est-à-dire lorsque le nombre de plaquettes de Laponite dans le mélange augmente, le pontage se fait et un rhéoépaississement se produit. De plus, le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement diminue avec Φ_{LP} jusqu'à sa valeur critique de 0.18. A cette fraction volumique, les macromolécules se trouvent en quantité insuffisante par rapport aux plaquettes disponibles. Le pontage diminue dans ce cas et le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement augmente jusqu'à ce que le mélange Laponite – PEO reste liquide quel que soit le cisaillement. Contrairement à la première phase liquide observée pour les Φ_{LP} faibles, cette dernière phase liquide ne se caractérise pas par la présence d'une mousse.

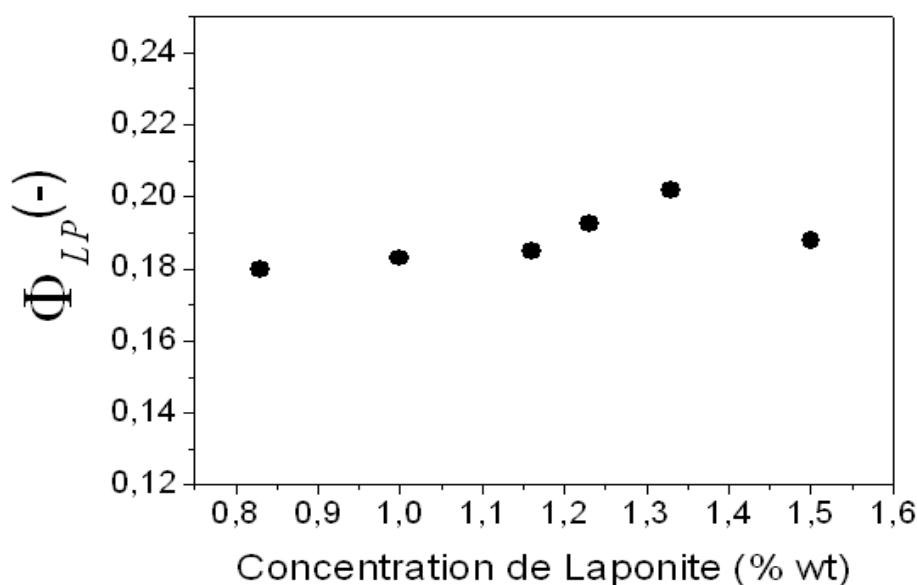


Fig. 20 : Evolution en fonction de la concentration de Laponite de la fraction volumique solide occupée par les agrégats macromolécules – plaquettes.

7.4.3 Discussion : Transition liquide – solide – liquide

Le diagramme de phase des mélanges Laponite – PEO sous cisaillement représenté sur la Fig. 19 montre une transition de type liquide – solide – liquide induite par le cisaillement. Cette transition dépend de la concentration en polymère ou plutôt de la fraction volumique solide occupée par les agrégats entre les plaquettes de Laponite et le polymère. Le mécanisme de cette transition reste lié à l'adsorption des chaînes de polymère sur les plaquettes de Laponite. En effet, la formation des agrégats macroscopiques de la taille de l'échantillon qui est à l'origine du rhéoépaississement ne peut s'expliquer que par un mécanisme de percolation. Les études d'adsorption montrent que les mécanismes qui gouvernent l'adsorption sont spécifiques à la nature de la macromolécule adsorbée, ainsi qu'à la nature de la particule adsorbante. De façon générale, les polymères s'adsorbent par des interactions de type Van Der Waals, électrostatiques, hydrophobes ou par la création de liaisons hydrogène [Israelachvili (1992) ; Tadros (2003)]. L'adsorption des polymères sur les surfaces d'argile conduit généralement à un système stérique stable ou à une floculation par ponts, ce qui a des conséquences sur la rhéologie et la stabilité du système [Chang *et al.* (1992)].

D'abord, en absence de cisaillement, les dispersions Laponite – PEO restent liquides avec un vieillissement inexistant. Cette absence de vieillissement est attribuée à la protection stérique des plaquettes de Laponite par les chaînes de polymère. L'application d'un fort cisaillement favorise la formation d'agrégats de plus en plus gros qui entraîne une augmentation de la viscosité. Par ailleurs, la réversibilité de ce comportement nous indique que l'énergie nécessaire à l'adsorption d'une chaîne de PEO sur la Laponite doit rester faible : elle est de l'ordre de quelques $k_B T$ [Swenson *et al* (2001)]. De ce fait, sans cisaillement, seule l'agitation thermique peut suffire à défaire le pontage entre les macromolécules de PEO et les plaquettes de Laponite.

Références bibliographiques

- B. Abou, D. Bonn, and J. Meunier. *Phys. Rev. E*, 6402(2) 021510, (2001).
- Ahn et al., *J. of Non Newt. Fluid Mech.*, **55**, 215-227 (1994)
- D. Bonn, S. Tanase, B. Abou, H. Tanaka, and J. Meunier. *Physical Review Letters*, **89** (1), 015701, (2002).
- D. Bonn, H. Tanaka, C. Wegdam, H. Kellay, and J. Meunier. *Europhys.Lett*, 45:52, (1998).
- B. Cabane, K. Wong, P. Lindner, F. Lafuma, *J. Rheol.* **41** (3), 531 (1997).
- Chang, S. H., R. K. Gupta and M. E. Ryan, *J. Rheol.* **36**, 273-287 (1992).
- Clasen, C. and W.-M. Kulicke, *Prog. Polym. Sci.* **26**, 1839-1919 (2001).
- De Gennes, P. G., *Cornell University Press* (1979).
- Duouis et al., *J. of Non Newtonian Fluid Mech.*, **54**, 11-32, (1994)
- A. Fall et al., *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 018301 (2008)
- Graessley, W. W., *Polymer* **21**, 258-262 (1980).
- P. Habdas and E. R. Weeks, *colloid and interface science*, **7** :196–203, (2002).
- Israelachvili, J., *Academic Press, London, second edition* (1992).
- Kishbaugh et al., *Rheol. Acta*, **32**, 9-24, (1993)
- M. Kroon, W. L. Vos, and G. H. Wegdam. *Physical Review E*, **57**(2) :1962–1970, 1998.
- Layec-Raphalen et al. *J. of Non-Newtonian Fluid Mech.*, **1**, 159-173 (1976)
- S. F. Liu, F. Lafuma, and R. Audebert. *Colloid and Polymer Sci.*, **272**(2), 196–203, (1994).
- P. Mongondry. Structure et comportement rhéologique des suspensions aqueuses de Laponite en présence de plusieurs additifs. *Thèse de Doctorat, Université du Maine-Le Mans*, (2003).
- Perrin, P. and D. Hourdet, *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites AM1*, A3050 1-19 (1997).
- Perrin, P. and D. Hourdet, *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites AM1*, A3050 1-19 (1997).
- Rodd, A. B., D. E. Dunstan and D. V. Boger, *Carbohydr. Polym.* **42**, 159-174 (2000).

Tadros, T., *Adv. Coll. Int. Sci.* **104**, 191-226 (2003).

Tam et al. *Macromolecules*, **31**, 4149-4159 (1998)

Tanaka et Edwards, *J. of Non Newtonian Fluid Mech*, **43**, 389-409 (1992)

VanEgmond, *Macromolecules*, **30**, 8045-8057, (1997)

Wang, *Macromolecules*, **25**, 7003-7010 (1992)

Yanase et al., *Rheol. Acta*, **30**, 89-97 (1991)

J. Zebrowski, V. Prasad, W. Zhang, L. M. Walker, and D. A. Weitz. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, **213**(2-3):189–197, (2003).

Conclusion générale

Nous nous sommes intéressés dans cette thèse aux comportements rhéologiques de suspensions sous cisaillement et notamment au blocage induit par l'écoulement. Nous avons mis en évidence ce blocage sous cisaillement sur divers systèmes : des suspensions de particules non – browniennes (fécules de maïs et particules modèles) et une suspension floculée par pontage réversible (particules colloïdales de Laponite en présence d'un polymère : le PEO).

Deux techniques expérimentales de rhéométrie ont été particulièrement utilisées : la rhéométrie classique avec des géométries de mesures conventionnelles et la rhéométrie locale par IRM.

Dans une première partie, la suspension concentrée de fécule de maïs est utilisée. Cette suspension présente, sous cisaillement, un rhéoépaississement très marqué avec une augmentation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement très abrupte. Cette augmentation brutale de la viscosité est accompagnée par des contraintes normales très importantes. Des expériences de rhéométrie classique nous ont permis de constater que cette transition de rhéoépaississement dépend très fortement du confinement. Le taux de cisaillement critique pour lequel une augmentation de viscosité est observée dépend du confinement ; il évolue linéairement avec la taille de l'entrefer et il est plus faible que la taille de l'entrefer de la géométrie de mesure est faible. Cette évolution linéaire est une conséquence directe de la Dilatance observée sur cette suspension sous cisaillement. En effet, à partir de mesures de Dilatation volumique, nous avons montré que l'application d'un taux de cisaillement supérieur au taux de cisaillement critique de rhéoépaississement favorise la Dilatance de la suspension. De plus, l'épaisseur de pâte dilatée évolue linéairement avec le cisaillement appliqué.

Cependant, cette dépendance du taux de cisaillement critique avec le confinement n'est observée que lorsque la suspension était suffisamment confinée ; dans des géométries à entrefer large ou même lorsque la suspension bien confinée reste toujours en contact avec quelques *ml* de matière rajoutés sur les bords, le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement devient plus important et reste surtout indépendant de la géométrie. Par ailleurs, le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement dépend de la concentration : il diminue pour une augmentation de la concentration.

Contrairement au taux de cisaillement critique, la contrainte critique de rhéoépaississement reste constante quelque soit le confinement mais aussi quelque soit la concentration. Par ailleurs, nous avons constaté l'existence d'une déformation critique pour lequel le rhéoépaississement apparaît. Cette déformation critique de l'ordre de l'unité reste également indépendante de la fréquence de sollicitation mais également de la taille de

l'entrefer. La valeur de cette déformation critique appuie l'idée selon laquelle le rhéoépaississement est une conséquence directe de la Dilatance de Reynolds.

Les mesures de rhéométrie locale par IRM montrent l'existence d'un seuil d'écoulement grâce à la localisation de l'écoulement aux faibles vitesses de rotation. La portion de suspension cisailée augmente avec la vitesse de rotation. Le rhéoépaississement apparaît à la fin de ce régime localisé lorsque toute la suspension est cisailée et se manifeste par un blocage de l'écoulement suite à une augmentation brusque du couple mesuré sur l'axe du rhéomètre – IRM. Par ailleurs, ces résultats montrent que, sous cisaillement, la suspension subit une transition de type « solide – liquide – solide » avec deux contraintes critiques : la contrainte seuil σ_{seuil} et la contrainte critique de rhéoépaississement σ_c . Ainsi, la transition vers le régime de rhéoépaississement peut être qualifiée de lubrification – frictionnelle avec un coefficient de friction effective entre particule de l'ordre de 0.6 mettant ainsi le rôle des contacts grains – grains dans ce régime et que le blocage de l'écoulement était favorisé par la rugosité des particules. De plus, les mêmes particules de fécule de maïs dans une huile de silicone présentent une absence totale de rhéoépaississement.

Dans le cas des suspensions de particules modèles non browniennes, les mêmes observations ont été obtenues avec cependant des différences significatives qui nous ont permis la compréhension de certains phénomènes observés sur la suspension de fécule de maïs.

La première différence essentielle reste l'absence de seuil d'écoulement dans certaines suspensions modèles. En effet, les mesures par rhéométrie locale par IRM révèlent des profils de vitesse non localisés pour une suspension adaptée en densité. Cependant, l'introduction d'un contraste de densité entre les particules et le fluide suspendant conduit à des profils de vitesse localisés. Par ailleurs, les mesures de densité par RMN montrent que ce contraste de densité favorise ainsi une réorganisation des grains qui, par l'action de la gravité, entraîne une compaction de la suspension. Cette compaction se fait localement sans sédimentation (ou crémage) à l'échelle de l'échantillon. La gravité induit alors un confinement local qui se traduit par des contacts assez étroits entre les particules. Dans le cas du crémage freiné, c'est-à-dire lorsque la concentration solide en particules devient très importante, les particules interagissent les unes avec les autres pour former un réseau solide dont les propriétés sont différentes de celles des particules individuelles. En particulier, les forces de cohésion de ce réseau lui permettent de supporter certaines contraintes et les suspensions sont en compactage dès le départ avec une vitesse de crémage très faible. Ce confinement local est à l'origine du seuil d'écoulement observé. La mise en écoulement de la suspension nécessiterait alors l'application de contraintes non négligeables afin de libérer les grains individuels des pièges constituées par leurs plus proches voisins. D'ailleurs, ces contacts sont à l'origine des frottements entre grains, quantifiés par le coefficient de friction effective $\mu = 0.4$, lors de l'écoulement de la suspension. La valeur de ce coefficient de friction reste du même ordre de grandeur de celui obtenu dans la littérature sur des matériaux granulaires secs et sur des suspensions concentrées de particules non colloïdales.

Cette étude détaillée du seuil d'écoulement sur les suspensions modèles soulève naturellement une question essentielle sur celui observé sur la suspension de fécule de maïs. En effet, cette suspension est supposée comme adaptée en densité. Cependant, en y regardant de plus près, on peut s'apercevoir d'une légère sédimentation intervenant au bout de plusieurs heures. Cette sédimentation, introduit comme nous l'avons évoqué dans le cadre de l'étude de la suspension modèle, une consolidation locale sans aucune sédimentation macroscopique

pendant l'établissement d'un écoulement permanent. Cette consolidation locale fait apparaître une contrainte frictionnelle et donc un seuil dans la suspension de fécule de maïs.

Dans le régime de rhéoépaississement, deux différences essentielles sont à noter sur le comportement sous écoulement de ces suspensions modèles par rapport à la suspension de fécule de maïs. Les contraintes normales développées par ces systèmes modèles sont très faibles ($250Pa$) par comparaison aux contraintes normales développées par les suspensions de fécule de maïs ($9000Pa$). Ces faibles contraintes normales, vu la sensibilité de l'appareillage, expliquent pourquoi les essais de « Dilatance » sur ces suspensions n'ont pas été concluants comme dans le cas des suspensions de fécule de maïs.

Ces suspensions modèles présentent, selon le confinement (tailles des particules en suspension – taille de l'entrefer) un rhéoépaississement continu ou discontinu. Dans le cas d'une géométrie plan – plan, une transition de rhéoépaississement continue est observée sur les suspensions de particules de $20\ \mu m$ de diamètre lorsque la taille de l'entrefer est importante. Cette transition devient vite discontinue lorsque la taille de l'entrefer diminue. En revanche, un rhéoépaississement continu est observé avec une augmentation assez douce de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement dans le cas de la suspension de $40\ \mu m$. Aux mêmes concentrations, la suspension de fécule de maïs présente toujours quelque soit le confinement un rhéoépaississement discontinu avec augmentation très abrupte de la viscosité.

Contrairement aux suspensions de fécule de maïs, des profils locaux de vitesse ont pu être enregistrés par IRM. Ces observations, dans le cadre des suspensions modèles, nous ont permis de constater que le rhéoépaississement se produit avec un régime d'écoulement fortement localisé dans le cas d'un écoulement de type Couette. Et cette localisation permet ainsi de retrouver des lois de comportement locales selon la position radiale de mesure : près du cylindre intérieur, une loi locale avec une rupture de pente peu prononcée de la contrainte en fonction du taux de cisaillement est observée (rhéoépaississement continu) et près du cylindre extérieur, une rupture de pente très abrupte de la contrainte en fonction du taux de cisaillement est constatée : dans ce cas, le rhéoépaississement peut être qualifié de discontinu. En plus cette observation reste en accord avec le rhéoépaississement continu observé en géométrie de Couette. En effet, dans ce cas, l'aspect discontinu du rhéoépaississement se fait localement ; uniquement près du cylindre extérieur suite à un appauvrissement en particules de la zone près du cylindre intérieur suite la migration instantanée observée dans le régime de rhéoépaississement.

Enfin, un rhéoépaississement par pontage réversible est étudié sur des suspensions diluées de Laponite en présence de PEO. L'ajout de POE aux suspensions de Laponite a amené une contribution de répulsion stérique supplémentaire aux particules. Il permet de renforcer la protection des particules contre l'agrégation. Bien que le POE protège les particules, le pontage de celles-ci par le POE favorise néanmoins partiellement l'agrégation et affecte également la structure des agrégats à l'équilibre. De plus, il ressort de nos expériences sous cisaillement, en régime transitoire, que les agrégats formés en présence de polymères sont plus résistants et plus gros que ceux formés dans les suspensions de Laponite seule. Ce pontage réversible permet de constater une transition liquide – solide – liquide induite par le cisaillement. La nature de cette transition reste à définir mais nous avons remarqué qu'elle dépend essentiellement du rapport de concentration des particules de Laponite en suspension et la quantité de polymère également présente. En plus, la transition liquide – solide est accompagnée de contraintes normales (la première différence de contraintes normales) qui sont très importantes lorsque la quantité de polymères présentes dans le mélange reste de

l'ordre de la concentration critique d'enchevêtrement (C^*). Dans ce cas, les contraintes normales mesurées (N_1) présentent au moins un facteur 10 par rapport aux polymères seuls.

Certains points restent à éclaircir pour compléter ce travail. En effet, dans le cas de la suspension de fécule, une étude détaillée de la microstructure est nécessaire. Cette étude permettrait de voir si la présence de lipides ou de certaines protéines en suspension affecte sensiblement le rhéoépaississement. Par exemple, on distingue les lipides de surface des grains d'amidon des céréales constitués de triglycérides (facilement extractibles par des solutions eau – butanol) et les lipides internes, essentiellement monoacylés (ils nécessitent une gélatinisation pour être récupérables par des solvants polaires). Ces lipides internes sont en quantité limitée dans les amidons de tubercules ou de légumineuses, et en quantité supérieure dans les amidons de céréales (de 0.6 à 0.8 % pour le maïs et de 0.8 à 1.2 % pour le blé). Ils ont la capacité de former des complexes d'inclusion dans l'hélice d'amylose. Cette fraction lipidique a une influence non négligeable sur les propriétés physico-chimiques de l'amidon et joue un rôle essentiel au niveau de la transformation de l'amidon. En plus, cette caractérisation microscopique des particules de fécule de maïs pourrait permettre de mieux comprendre la faible valeur de la fraction volumique maximum obtenue sur cette suspension. En effet, il devient presque impossible de dépasser une fraction volumique de 0.47. Pour une telle concentration, une partie des particules de fécule reste sèche, l'eau se trouvant en quantité insuffisante pour imbiber entièrement l'espace entre les grains d'amidon.

Shear Thickening of Cornstarch Suspensions as a Reentrant Jamming Transition

Abdoulaye Fall,^{1,2} N. Huang,¹ F. Bertrand,² G. Ovarlez,² and Daniel Bonn^{1,3}¹Laboratoire de Physique Statistique de l'ENS, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France²Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil, 2 Allée Kepler, 77420 Champs sur Marne, France³Van der Waals-Zeeman Institute, University of Amsterdam, Valckenierstraat 65, 1018 XE Amsterdam, the Netherlands

(Received 26 April 2007; published 8 January 2008)

We study the rheology of cornstarch suspensions, a non-Brownian particle system that exhibits shear thickening. From magnetic resonance imaging velocimetry and classical rheology it follows that as a function of the applied stress the suspension is first solid (yield stress), then liquid, and then solid again when it shear thickens. For the onset of thickening we find that the smaller the gap of the shear cell, the lower the shear rate at which thickening occurs. Shear thickening can then be interpreted as the consequence of dilatancy: the system under flow wants to dilate but instead undergoes a jamming transition because it is confined, as confirmed by measurement of the dilation of the suspension as a function of the shear rate.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.018301

PACS numbers: 83.80.Hj

Complex fluids are immensely important in our everyday life (e.g., foodstuffs, cosmetics), for industry (concrete, crude oil), for understanding certain biological processes (blood flow), and so on. Such complex fluids are mostly suspensions of particles such as colloids, polymers, or proteins in a solvent. The majority of these suspensions exhibit shear thinning: the faster the material flows, the smaller its resistance to flow, or apparent viscosity [1]. For soft glassy materials, this is usually interpreted in terms of the free energy landscape of the system. If the system is sheared, the shear pulls the system over certain energy barriers that the system would not be able to cross without the applied shear; the viscosity consequently becomes small.

Because of the generality of the shear-thinning phenomenon, it is interesting to note that exceptions to the rule exist. Typically for certain concentrated suspensions of particles, shear thickening may be observed as an abrupt increase in the viscosity of the suspension at a certain shear rate [2]. The detailed mechanism of this shear-thickening phenomenon is still under debate [1–10]. For colloidal suspensions, the phenomenon is often attributed to the shear-induced formation of hydrodynamic clusters [3]; in this case, the viscosity increases continuously as a consequence of its dependence on particle configuration [4]; this may be but is not necessarily accompanied by an order-disorder transition in the particle configuration [5]. The viscosity rise can also be discontinuous at high volume fractions [5,6], probably because of aggregation of clusters creating a jammed network [7,8]. In the latter case, the clustered shear thickened state may be metastable [6,9].

In terms of the free energy landscape, this poses a challenging problem: why would some systems choose easy paths (shear thinning) while others opt for difficult ones (shear thickening)? One possible solution to this problem proposed recently [11] is that shear thickening is due to a reentrant jamming transition. It has been suggested for glassy systems that applying a shear is equivalent to

increasing the effective temperature with which the system attempts to overcome energy barriers [12]. If now a system has a reentrant “solid” transition as a function of temperature, the “solid” phase may also be induced by the shear, leading to shear thickening [11].

In this Letter we study a well-known example of a shear-thickening suspension: cornstarch particles suspended in water [13]. We show that the shear thickening can in fact be viewed as a reentrant solid transition. The new findings are that (i) at rest the material is solid because it has a (small) yield stress; (ii) for low shear rate, shear banding (localization) occurs, and the flowing shear band grows with increasing shear rate, the shear thus liquefies the material; (iii) shear thickening happens at the end of the localization regime, where all of the material flows, subsequently it suddenly becomes “solid” again. In addition, (iv) we find a pronounced dependence of the critical shear rate for the onset of shear thickening on the gap of the measurement geometry, which can be explained by the tendency of the sheared system to dilate.

The cornstarch particles (Sigma) are relatively monodisperse particles with, however, irregular shapes [Fig. 4(b), inset]. Suspensions are prepared by mixing the cornstarch with a 55 wt% solution of CsCl in demineralized water. The CsCl allows one to perfectly match the solvent and particle densities [13]. We focus here on the behavior of a 41 wt% cornstarch suspension; all concentrated samples (between 30% and 45%) that we investigated showed a very similar behavior. Experiments are carried out with a vane-in-cup or plate-plate geometry on a commercial stress-controlled rheometer. The vane geometry is equivalent to a cylinder with a rough lateral surface which reduces wall slip [2]. The inside of the cup is also covered with the granular particles using double-sided adhesive tape. For the plate-plate geometry, the upper plate is of 40 mm diameter; both plates are roughened.

Velocity profiles in the flowing sample were obtained with a velocity controlled magnetic resonance imaging

(MRI) rheometer from which we directly get the local velocity distribution in a Couette geometry with a gap of 1.85 cm [14]. We investigated the stationary flows for inner cylinder rotational velocity Ω ranging between 0.2 and 10 rpm, corresponding to overall shear rates between 0.04 and 2.35 s^{-1} . The velocity profiles show that for low rotation rates of the inner cylinder, there is shear localization (Fig. 1): the velocity profile is composed of two regions: the part close to the inner cylinder is moving, and the rest is not. The MRI also allows us to measure the particle concentration; to within the experimental uncertainty of $\pm 0.2\%$ in volume fraction the particle concentration is homogeneous throughout the gap. This however does not completely rule out particle migration; we will estimate possible maximum migration below at around 0.1%. Thus, it is possible that the particle concentration in the flowing part of the material is slightly lower than that in the “solid” part.

Upon increasing the rotation rate, a larger part of the fluid is sheared, and for the highest rotation speeds the sheared region occupies the whole gap. We are unable to go to higher rotation rates since the shear thickening sets in when shear band occupies the whole gap of the Couette cell, and when it does the motor of the rheometer is no longer sufficiently strong to rotate the inner cylinder: shear thickening is observed as an abrupt increase of the measured torque on the rotation axis.

For the lower rotation speeds, since the part of the material that does not move is subjected to a stress, this means that the suspension has a yield stress. The yield stress can be determined from the critical radius r_c at which the flow stops: the shear stress at a given radius r as a function of the applied torque C and the fluid height H follows from momentum balance, and thus the yield stress at r_c follows immediately as $\tau_c = C/2\pi H r_c^2$. The yield stress turns out to be on the order of 0.3 Pa. Although it appears obvious that concentrated suspensions that show shear thickening also have a yield stress, we have not found

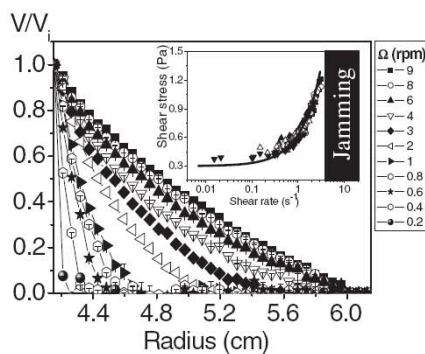


FIG. 1. Dimensionless velocity profile in the gap obtained by MRI measurements. Inset: Local shear stress as a function of the local shear rate. The line is a fit to the Herschel-Bulkley model: $\tau = \tau_c + k\dot{\gamma}^n$ with $\tau_c = 0.3 \text{ Pa}$, $k = 0.33 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, and $n = 0.88$.

literature comparing the prethickening flow behavior to a Herschel-Bulkley model as we do here. This is probably due to the fact that the yield stress is low: it is too small to be detected from a simple experiment such as an inclined plane test [15]. We can detect it relatively easily here because we use the MRI data. The stress for the MRI setup is measured on a rheometer with exactly the same measurement geometry as used in the MRI. In the flowing part, the shear rate can be deduced from the velocity profile $v(r)$ as $\dot{\gamma} = \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{v}{r}$, where the second term on the right-hand side is due to the fact that in a Couette geometry the stress is not constant. Then, r can be eliminated from this equation when combined with the equation for the stress to deduce the constitutive equation of the fluid. This is shown in Fig. 1, and also shows that the suspension has a yield stress $\tau_c \approx 0.3 \text{ Pa}$.

In the standard rheology experiments depicted in Fig. 2, the first important observation is that the critical stress for the onset of shear thickening is roughly constant at $\approx 20 \text{ Pa}$. This implies that there are two critical stresses for which the viscosity becomes infinite: First, upon approaching the yield stress from above, the viscosity diverges in a continuous fashion, in agreement with the MRI observations that the flow behavior is close to that of a Herschel-Bulkley fluid. Second, at the critical stress for thickening, a discontinuous jump of the viscosity is observed. When taken together, these results strongly resemble the theoretical proposition [11] that shear

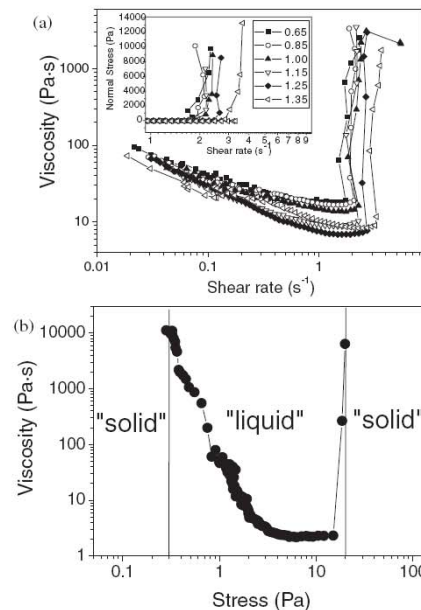


FIG. 2. (a) Apparent viscosity and normal stress as a function of shear rate for different gaps. Measurements were made with a plate-plate rheometer (Bohlin C-VOR 200) with radius $R = 20 \text{ mm}$. (b) Viscosity as a function of applied stress, showing the reentrant jamming transition.

thickening is due to a reentrant jamming transition [Fig. 2(b)].

To pinpoint the mechanism of the thickening, a second important observation is that a significant difference in shear rate for the onset of shear thickening was observed between Couette cells with different gaps: 0.25, 1, and 3 mm gaps gave onset shear rates for shear thickening that systematically increased with increasing gap size, showing a linear increase of the critical shear rate on the gap. In order to investigate this in detail, we use a plate-plate cell so that we can vary the gap in a continuous fashion. This geometry has the additional advantage that there is no reservoir of particles present, as is the case at the bottom of the Couette cell, and in addition we can measure the normal stresses. The rheometer measures a torque C and a rotation rate ω , which are related to the stress and shear rate at the edge of the sample by $\tau = 3C/2\pi R^3$ and $\dot{\gamma} = 2\pi R\omega/b$, with R the plate radius and b the spacing. Figure 2 shows the measured apparent viscosity as a function of shear rate for different gaps. At a certain shear rate, a very abrupt increase in viscosity is observed; this critical shear rate increases with increasing gap. Comparison between plate-plate, cone-plate, and Couette cells showed identical critical shear rates to within the experimental uncertainty [16] showing that the shear rate gradient present in our plate-plate geometry does not strongly affect our results. We thus use the plate-plate cell only for the critical shear rate, which is well defined. For the quantitative determination of the constitutive law, on the other hand, we use the MRI data. No time dependence was observed, at least as long as the system had not thickened. Notably, we looked for time dependence in the viscoelastic properties, and the viscosity at a given imposed shear rate as a function of time for periods extending to days: no time evolution was observed.

Figure 2 also shows the normal stresses as a function of the shear rate. Again, an abrupt increase is observed at a shear rate that is very comparable to the shear rate found in the viscometry measurements. Defining the critical shear rate as the first shear rate for which the apparent viscosity goes up, or the lowest shear rate for which a measurable normal stress is observed, both are similar, and increase linearly with the gap between the plates.

A puzzling observation is that the results shown in Fig. 2 only hold when the surplus of paste around the plates is carefully removed. If a few milliliters of suspension is left on the bottom plate in contact with the paste between the two plates, the critical shear rate strongly increases and becomes independent of the gap size (Fig. 3).

The critical shear rate with a surplus is, in addition, the same as that found in the large-gap Couette cell, in which there is also a reservoir of particles present at the bottom of the inner cylinder. The flow curve of Fig. 1 shows that also in the MRI experiments exists a critical shear rate of about 4 s^{-1} ; as soon as this shear rate is exceeded, the system shear thickens. We therefore conclude that in the classical rheology experiments the critical shear rate for thickening

obeys $\dot{\gamma}_{cM} = \dot{\gamma}_{cI} - \alpha h$ for $h < h_c$ and constant above; here h is the gap, $\dot{\gamma}_{cI} \approx 5.5 \text{ s}^{-1}$ is the critical shear rate that is intrinsic to the system $\dot{\gamma}_{cM}$, and $\alpha = 0.22 \pm 0.04 \text{ s}^{-1} \text{ mm}^{-1}$.

The principal information obtained from the normal stress measurement is their on-off behavior, which is quantitatively linked with the onset shear rate. The normal stresses are reminiscent of the Reynolds dilatancy of dry granular matter: when sheared, it will dilate in the normal direction of the velocity gradient. Dilatancy is a direct consequence of collisions between the grains: to accommodate the flow, the grains have to roll over each other in the gradient direction, and hence the material will tend to dilate in this direction. However, in our system, the grains are confined, both between the plates and in the solvent. The latter provides a confining pressure that is mainly due to the surface tension of the solvent, making it impossible to remove grains from the suspension. As suggested by Cates *et al.* [17], the confinement pressure associated with this should be on the order of the surface tension over the grain size, $P_c = \gamma/R \approx 7000 \text{ Pa}$, of the same order of magnitude as the typical normal stresses measured in the experiments near the onset of shear thickening. In addition, this gives a maximal dilation that is on the order of 1 particle diameter ($\approx 20 \mu\text{m}$); compared to the radius of the plate-plate cell this gives a maximum dilation of about 0.1%, too small to be detected by our MRI density measurements.

It is tempting to see whether the shear-thickening phenomenon itself can be due to the confinement: if the cornstarch is confined in such a way that the grains cannot roll over each other, this could in principle lead to an abrupt jamming of the system. In our rheometer, instead of setting the gap size for a given experiment, we can impose the normal stress and make the gap size vary in order to reach the desired value of the normal stress. If this is done for different shear rates, and the target value for the normal stress is taken to be zero, we can obtain the dependence of the gap variation on shear rate $d\Delta h/d\dot{\gamma}$. A typical measurement is shown in Fig. 4(a), where we impose a constant

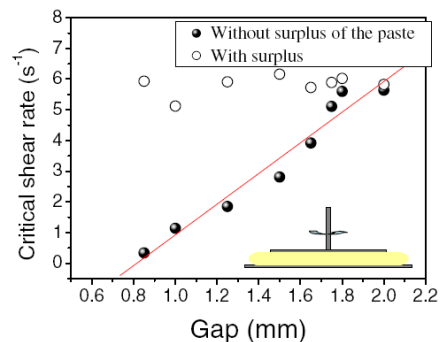


FIG. 3 (color online). Evolution of the critical shear rate a function of the gap.

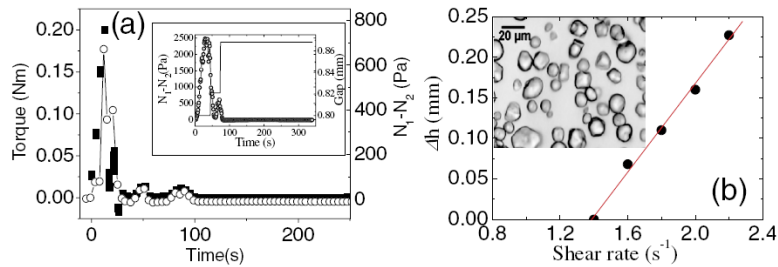


FIG. 4 (color online). (a) Time evolution of the torque and the normal stress for $\dot{\gamma} = 1.6 s^{-1}$. Inset: Evolution of the normal stress and the gap. Torque (squares), $N_1 - N_2$ (circles), gap (line). (b) Variation of the gap according to the shear rate. Inset: Micrograph of the cornstarch particles.

shear rate and measure the gap and viscosity as a function of time. This shear rate and initial gap combination are beyond the shear-thickening transition in shear rate, and thus the viscosity starts to strongly increase, as do the normal stresses. The latter leads to an increase in the gap, allowing the system to dilate, until the shear thickening disappears altogether: the viscosity is back to low values. This unambiguously demonstrates that the shear thickening is a dilation effect, and that taking away a confining factor makes the thickening disappear altogether. Measurements comparing plate-plate and cone-plate show very similar behavior; this suggests that by far the dominant contribution to the normal stress difference in the plate-plate cell comes from N_1 . Dilation measurements with and without a surplus of paste show very similar behavior (although of course at slightly different shear rates). This shows that it is indeed the normal stress differences rather than the normal stresses that are important.

More quantitatively, repeating this experiment for different shear rates [Fig. 4(b)], one can obtain the gap change as a function of the shear rate that allows the suspension to flow freely, i.e., without developing normal stresses due to particle collisions. The linear evolution of Δh with the shear rate $\Delta h = \alpha^{-1} \dot{\gamma}_c$ with $\alpha = 0.27 \pm 0.03 s^{-1} mm^{-1}$ is completely consistent with the α value of Fig. 3, providing a quantitative check that indeed the dilatancy is responsible for the shear thickening. It also explains why leaving paste around the measurement geometry increases the critical shear rate: the extra suspension acts as a reservoir, in which the sheared suspension can dilate.

In conclusion, the effect of shearing is to first unjam a jammed (yield stress) system, and for higher stresses jam the unjammed system because of the confinement. This leads to a solid-liquid-solid transition as a function of the applied stress. In terms of the free energy landscape picture of sheared glassy systems, our results show that it is not sufficient to consider just the shear stresses in determining how an imposed flow affects the relaxation time or viscosity of the system: the normal stress differences that arise from the flow itself have to be considered also. Thus, the exception to the rule that all complex fluids are shear thinning is likely to be due to other components of the stress tensor, which have not been considered in the ex-

planation of shear thinning in terms of the free energy landscape [12].

- [1] R.G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids* (Oxford, New York, 1999).
- [2] H.A. Barnes, *J. Rheol. (N.Y.)* **33**, 329 (1989); A.A. Catherall, J.R. Melrose, and R.C. Ball, *J. Rheol. (N.Y.)* **44**, 1 (2000).
- [3] J.W. Bender and N.J. Wagner, *J. Colloid Interface Sci.* **172**, 171 (1995); *J. Rheol. (N.Y.)* **40**, 899 (1996); B.J. Maranzano and N.J. Wagner, *J. Chem. Phys.* **117**, 10291 (2002); *J. Rheol. (N.Y.)* **45**, 1205 (2001); D.R. Foss and J.F. Brady, *J. Fluid Mech.* **407**, 167 (2000).
- [4] G. Marrucci and M.M. Denn, *Rheol. Acta* **24**, 317 (1985).
- [5] R.L. Hoffman, *J. Rheol. (N.Y.)* **42**, 111 (1998); *Trans. Soc. Rheol.* **16**, 155 (1972); *J. Colloid Interface Sci.* **46**, 491 (1974).
- [6] E. Bertrand, J. Bibette, and V. Schmitt, *Phys. Rev. E* **66**, 060401 (2002); D. Lootens *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 178301 (2003); **95**, 268302 (2005).
- [7] J.R. Melrose and R.C. Ball, *Europhys. Lett.* **32**, 535 (1995); R.S. Farr, J.R. Melrose, and R.C. Ball, *Phys. Rev. E* **55**, 7203 (1997).
- [8] M.E. Cates *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1841 (1998).
- [9] R.J. Butera *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2117 (1996).
- [10] G. Bossis and J.F. Brady, *J. Chem. Phys.* **91**, 1866 (1989); J.R. Melrose and R.C. Ball, *J. Rheol. (N.Y.)* **48**, 937 (2004).
- [11] C.B. Holmes, M. Fuchs, and M.E. Cates, *Europhys. Lett.* **63**, 240 (2003); C.B. Holmes *et al.*, *J. Rheol. (N.Y.)* **49**, 237 (2005); M. Sellito and J. Kurchan, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 236001 (2005).
- [12] L. Berthier, J.-L. Barrat, and J. Kurchan, *Phys. Rev. E* **61**, 5464 (2000).
- [13] F.S. Merkt *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 184501 (2004).
- [14] G. Ovarlez, F. Bertrand, and S. Rodts, *J. Rheol. (N.Y.)* **50**, 259 (2006).
- [15] P. Coussot, Q.D. Nguyen, H.T. Huynh, and D. Bonn, *J. Rheol. (N.Y.)* **46**, 573 (2002).
- [16] See EPAPS Document No. E-PRLTAO-100-015801 for a supplementary figure. For more information on EPAPS, see <http://www.aip.org/pubserv/epaps.html>.
- [17] M.E. Cates, M.D. Haw, and C.B. Holmes, *J. Phys. Condens. Matter* **17**, S2517 (2005).

Résumé

Nous reportons ici le comportement rhéologique de suspensions concentrées de particules non browniennes de fécule de maïs ou de polystyrène sphériques et monodisperses. Le système modèle de particules de polystyrène est utilisé afin de contrôler les propriétés physicochimiques de la suspension. Ce travail expérimental s'articule autour de deux aspects rencontrés chez les fluides complexes : le seuil d'écoulement et le seuil de rhéoépaississement.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'origine du seuil d'écoulement. Nous avons, à partir de techniques de rhéologie classique et locale par IRM, montré que le seuil d'écoulement des suspensions modèles n'est observé que par l'introduction d'un contraste de densité entre les particules et le fluide suspendant. Ce contraste de densité introduit alors une consolidation à l'échelle des particules. Le seuil d'écoulement apparaît alors sans aucune sédimentation macroscopique de l'échantillon.

Dans un second temps, nous avons étudié un phénomène de structuration dynamique, sous écoulement : le rhéoépaississement. Ainsi, en couplant des mesures macroscopiques originales (comme l'étude de l'influence de l'entrefer de la géométrie de mesure sur le comportement rhéoépaississant, et des mesures de dilatation volumique en fonction du taux de cisaillement) et des mesures locales des propriétés d'écoulement par IRM, nous montrons que le rhéoépaississement de la suspension de fécule de maïs est une conséquence directe de la dilatace de Reynolds. Par ailleurs, le système modèle, contrairement à la suspension de fécule de maïs, présente un rhéoépaississement qui est accompagné d'un régime de localisation qui devient responsable d'un blocage partiel de l'écoulement dans l'entrefer de la géométrie de Couette.

Mots-clés : Rhéologie, Rhéoépaississement, Rhéofluidification, Seuil d'écoulement, Localisation, Migration, Sédimentation, Consolidation, Compaction, Suspensions concentrées, Floculation par pontage réversible, Laponite, PEO

Abstract

We study the rheological behavior of concentrated suspensions of non-Brownian particles: cornstarch or mono-disperse spherical polystyrene beads. The latter model system is used to be able to control the physical properties of the suspension. We focus on two phenomena encountered in particle pastes: the yield stress and the shear thickening behavior.

In a first series of experiments we studied the origin of the yield stress. From classical rheology and local MRI velocimetry and density measurements we show that the origin of the yield stress for the model system of spherical beads is sedimentation, which we observe by introducing different contrasts in density between particles and fluid. The difference in density leads to a close packing of sedimenting or creaming particles, leading in turn to a yield stress.

In a second series of experiments, we have studied a dynamical behaviour of the pastes under shear, focusing on the shear thickening. By coupling the original macroscopic measurements (the study of the influence of the gap size on the shear thickening behavior and the dilation effect as a function of the shear rate) and local flow properties measured by MRI, we show that the shear thickening of cornstarch suspension is a direct consequence of the Reynolds dilatancy. In addition, the model system, unlike the cornstarch suspension, presents a shear thickening which is accompanied by a shear localisation regime. This localisation regime becomes responsible for a partial jamming of the flow in the gap of our Couette cell.

Keywords: Rheology, Shear thickening, Shear thinning, Yield stress, Localization, Migration, Sedimentation, Packing, Dense suspensions, Laponite, PEO

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord le Président de Jury, M. Couder, d'avoir participé à la reconnaissance de mon travail. Je remercie également les autres membres du Jury pour leur implication dans mon travail et pour l'intérêt qu'ils y ont porté. Je remercie tout particulièrement M. Pouliquen et M. Kellay d'avoir rapporté ce manuscrit dans ce délai très court.

Je ne saurais tarir d'éloges à son sujet tant j'ai apprécié ses grandes qualités scientifiques et humaines en tant que directeur de thèse. Un enthousiasme inoxydable pour discuter de «Science» associé à une démarche scientifique rigoureuse, une honnêteté intellectuelle indiscutable, et enfin une disponibilité de chaque instant... autant d'attributs qui ont permis la mise en place de ce cadre de travail idéal, à la fois motivant et exigeant. De plus, j'ai particulièrement été touché par la confiance qu'il m'a accordée; je lui suis infiniment reconnaissant. Merci Daniel de m'avoir beaucoup appris sur l'autonomie et également pour ces trois belles années.

Ce travail de thèse a aussi bénéficié des conseils éclairés de Guillaume Ovarlez dont la co-direction a motivé bon nombre de discussions passionnantes et fécondes. Grâce à son regard critique et sa capacité à dénicher instantanément les côtés sombres et vaseux des résultats pour ne laisser que des résultats impeccables, il a toujours su relancer les discussions en cours en proposant de nouvelles pistes de recherche jusque-là insoupçonnées. Un grand merci, Guillaume, pour ce suivi agréable et enrichissant.

Ce travail de thèse a été effectué en grande partie au Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil aux Ponts et Chaussées. Je remercie tout naturellement Philippe Coussot de m'avoir accueilli dans son laboratoire pendant ces trois années de thèse. La cohabitation fut excellente et très joyeuse.

Je remercie l'axe IRM de l'institut Navier et en particulier François Bertrand et Stéphane Rodts pour les expériences de rhéométrie locale par IRM. Je n'oublierai pas Pascal pour la résolution des problèmes d'ordre techniques que j'ai pu rencontrer à l'IRM. Je remercie aussi la tribu des thésards : Fabien, Kad et Julie. Merci également à Laurent et à Alex pour les cours de ski...Merci à Michelle et à Carmen

Au Laboratoire de Physique Statistique, je remercie toute l'équipe de la Matière Molle : Jacques Meunier, Sébastien, Peder, Ulysse et Nicolas. Merci également à Nora, Marie et Annie.

Enfin merci à ma famille et surtout à Assane qui m'a toujours encouragé et soutenu depuis mes premiers pas à l'école. Merci à Tyma de m'avoir soutenu et surtout supporté durant la rédaction de ce manuscrit.